N° d'enregistrement au C.N.R.S
A.O. - 8102

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT

ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Ali BENHASSAÏNE

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

NOUVEAUX ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU ET LES BORATES DES MÉTAUX MONOVALENTS

Soutenue le Février 1973 devant la Commission d'Examen composée de :

M. A.P. ROLLET	Président
Mlle M.L. JOSIEN MM. H. GUERIN	Examinateurs
A. CHRETIEN P. TOLEDANO	Invités

nregistrement au C.N.R.S
A.O. - 8102

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT

ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Ali BENHASSAÏNE

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

NOUVEAUX ÉQUILIBRES ENTRE L'EAU ET LES BORATES DES MÉTAUX MONOVALENTS

Soutenue le Février 1973 devant la Commission d'Examen composée de :

M. A.P. ROLLET	Président
Mlle M.L. JOSIEN MM. H. GUERIN	Examinateurs
A. CHRETIEN P. TOLEDANO	Invités

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

A MES SOEURS ET FRERES

A MES AMIS

A MA FEMME

témoignage de mon affection.

A Monsieur A.P. ROLLET

Professeur à l'Université de Paris VI.

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de Monsieur ROLLET Professeur à l'Université de Paris VI. J'ai trouvé auprès de ce Maître, aux moments de mes débuts dans la recherche, lorsqu'il m'accueillit au laboratoire de Chimie Minérale des Sels, les plus vifs encouragements et la plus grande bienveillance. Au fil des années, il a toujours fait preuve de la plus grande sollicitude et d'un constant intérêt pour mon travail. C'est pour moi, un grand honneur qu'il ait bien voulu assumer la présidence du Jury de cette thèse. Je suis heureux de lui témoigner l'expression de mon profond attachement.

Mademoiselle JOSIEN, Professeur à l'Université de Paris VI, mon directeur d'enseignement au service de CB.BG, a bien voulu accepter de participer au Jury. Je l'en remercie et lui exprime toute ma reconnaissance pour l'attention et la bienveillance qu'elle m'a toujours manifestées.

Monsieur GUERIN, Professeur à l'Université de Paris-Sud, me fait l'honneur d'examiner ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude.

Monsieur CHRETIEN, Professeur honoraire de l'Université de Paris VI, m'a accueilli au service du certificat de chimie minérale. Ma nomination à un poste d'assistant m'a permis de mener à bien ce travail. Qu'il s'y soit interessé, qu'il ait accepté de le juger est pour moi une très grande fierté. Je lui adresse mes remerciements les plus respectueux.

Mes remerciements, vont aussi à Monsieur TOLEDANO, Chargé de Recherches au CNRS; il a guidé mes premiers travaux scientifiques, ses encouragements, son initiation aux techniques du laboratoire me furent très précieux.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à ceux qui m'ont aidé et à remercier tous mes camarades et le personnel du laboratoire pour l'atmosphère amicale qu'ils ont su créer et dont je garderai toujours le souvenir.

NOUVEAUX EQUILIBRES ENTRE L'EAU

ET LES BORATES DES METAUX MONOVALENTS

Quand il s'agit de parler des borates et surtout des polyborates, le problème de la nomenclature se pose avec acuité, la plus grande confusion règnant à ce sujet dans la littérature qui traite de ces composés. La grande diversité de modes d'écriture résulte de la connaissance imparfaite que nous avons des anions polyboriques.

Tout récemment des résultats ont été obtenus, mais bien que marquants ils ne sont cependant pas complets. De plus, il n'est pas certain que la structure ne subisse pas de variation selon l'identité des cations, en particulier que l'on puisse attribuer à un sel de potassium, la structure qui a été déterminée pour un borate de sodium, de lithium, de césium, de rubidium ou d'argent. C'est pourquoi, j'ai utilisé d'une manière générale dans ce mémoire, la vieille écriture dualistique et la nomenclature qui en découle. Ainsi le métaborate est appelé monoborate et s'écrit $B_2O_3.K_2O$ et non $K_3B_3O_6$; le sel $2B_2O_3.K_2O$ est appelé diborate au lieu de tétraborate en fonction d'un ion $(B_4O_7)^{2-}$. Afin d'éviter les nombres fractionnaires, on peut se rapporter à deux ou plusieurs molécules d'oxyde basique et l'on parlera ainsi de pentaborate dibasique, de monoborate dibasique ou tribasique.

Afin d'alléger les formules dualistiques utilisées, j'ai indiqué la composition moléculaire en anhydride borique, en oxyde alcalin et en eau, par trois chiffres successifs. C'est ainsi que le pentaborate octohydraté sera représenté par la formule 5-1-8, le pentaborate dibasique pentahydraté s'écrira 5-2-5, le monoborate octohydraté 1-1-8, le monoborate dibasique 1-2-0.

Cette nomenclature,bien que critiquable par son arbitraire, est encore très employée, car elle offre l'avantage de ne donner prise à aucune ambiguïté et d'être d'une écriture facile. Elle n'a pas d'autre prétention que d'exprimer clairement une composition chimique, en attendant que le problème structural des anions polyboriques soit entièrement résolu.

- INTRODUCTION -

Les systèmes ternaires anhydride borique - oxyde alcalin - eau (B_2O_3 - M_2O - H_2O) ont déjà fait l'objet de multiples recherches (1) à (39) . Ils donnent ainsi l'impression d'être bien connus. Cependant quelques remarques doivent être faites. Tout d'abord, il est frappant de constater que les types de polyborates qui cristallisent en milieu aqueux sont en nombre restreint, alors qu'en milieu anhydre (systèmes binaires anhydride borique - oxyde alcalin : B_2O_3 - M_2O) les composés sont nombreux et se compliquent encore de variétés polymorphiques (4) (12) (24) (29) (40). Ces polyborates anhydres sont des édifices macro-ioniques généralement tridimensionnels. L'intervention de l'eau dégrade les enchaînements et peut rendre instables certains types d'anions réduits par hydratation à l'état d'édifices plus discrets. Ceci permettrait d'expliquer l'absence en milieux aqueux de polyborates qui se manifestent pourtant dans les systèmes anhydres; mais quelques faits viennent contredire une telle explication. Plusieurs exemples méritent d'être cités. Les tétraborates alcalins anhydres sont bien connus et montrent un large domaine de stabilité; on ne trouve pas en revanche de tétraborate alcalin hydraté. Cependant un tétraborate d'ammonium hydraté: $4B_2O_3.(NH_4)_2O.6H_2O$ se forme dans le système ternaire correspondant où il tient une place importante (30) à (38). On peut encore citer la découverte très récente en Argentine d'un triborate tétrahydraté naturel dénommé Ameghinite, et mis en évidence dans le système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O (41). De même la synthèse d'un composé de formule $9B_2O_3.\ 2Na_2O.\ 11H_2O$ (15) (16) montre les multiples possibilités des polycondensations des borates alcalins.

Une autre remarque concerne l'existence d'équilibres métastables qui peuvent persister avec tenacité dans les solutions aqueuses des borates alcalins. Certaines solutions saturées, mises en agitation pendant un temps très long, montrent après quelques mois, voire une année, la soudaine précipitation d'une phase nouvelle. C'est ainsi que l'on a pu constater le caractère métastable de quelques nappes ou portions de nappes sur les diagrammes

polythermiques des systèmes ternaires B_2O_3 - M_2O - H_2O. La variété, la multiplicité des composés naturels (essentiellement ceux de sodium et d'ammonium), les différences entre les degrés d'hydratation, résultent de l'existence d'équilibres isolés analogues à ceux formés par la tincalconite ($2B_2O_3.Na_2O.5H_2O$) et la kernite ($2B_2O_3.Na_2O.4H_2O$), par l'ezcurrite ($5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$) et la naïsinite ($5B_2O_3.2Na_2O.5H_2O$), par l'ammonioborite ($5B_2O_3.(NH_4)_2O.5\,1/3\,H_2O$) et la larderellite ($5B_2O_3.(NH_4)_2O.4H_2O$) etc...

La fréquence et la persistance des équilibres métastables dans les systèmes ternaires des borates alcalins sont des phénomènes qui dépendent avant tout de la nucléation. Dans les solutions aqueuses sursaturées quelques types de germes se forment assez facilement. Ils ne correspondent pas nécessairement à des phases stables. Ils limitent en tout cas le nombre des espèces susceptibles de se manifester spontanément le long d'une isotherme. Mais d'autres germes peuvent encore se former qui semblent bien n'apparaître que tardivement dans des milieux pourtant strictement isolés. Ce processus d'apparition est obscur car les phénomènes de nucléation sont encore très mal connus.

A défaut d'une nucléation spontanée, plus ou moins facile, et de toute façon limitée en variétés, il est possible d'utiliser la nucléation artificielle par ensemencement. Les germes sont alors recherchés dans d'autres milieux, ou chez d'autres composés, et introduits dans le système étudié.

En effet, certains milieux se prêtent à la formation d'édifices polybasiques de types différents. C'est ce qu'Heller (43) a montré récemment avec l'hydrolyse de l'ester trimethylé de l'acide borique, dans un solvant mixte hydro-organique en présence d'oxyde de potassium. On voit ainsi se former, entre autres, un dodécaborate ($12B_2O_3.K_2O.7H_2O$) et un triborate ($3B_2O_3.K_2O.4H_2O$). Avec le césium (44) apparaissent encore un tétraborate ($4B_2O.Cs_2O.5H_2O$) et un pentaborate tribasique ($5B_2O_3.3Cs_2O.6H_2O$).

Dans une autre publication (42) on signale la forte influence de la force ionique, ajustée à l'aide d'un sel neutre, sur les équilibres de condensation en solution aqueuse des ions boratés.

Au cours de ce travail, un milieu hydro-alcoolique a été utilisé pour la préparation de germes susceptibles de provoquer l'apparition de composés nouveaux dans les solutions aqueuses. Cette préparation met en oeuvre un hydroxyde alcalin et l'acide borique mélangés intimement puis recouvert d'éthanol. L'ensemble est agité plusieurs heures. Une réaction se produit avec échauffement. Lorsqu'elle est terminée la phase solide obtenue est filtrée, essorée et séchée à l'étuve à 60°C. De très petits fragments des cristaux ainsi formés sont introduits dans les solutions aqueuses et provoquent assez souvent l'apparition d'équilibres nouveaux qui sont les uns plus stables, les autres plus métastables que ceux primitivement connus.

La cristallisation d'une phase nouvelle, suffit dans bien des cas à entrainer celle de toute une série de composés qui ne s'étaient pas manifestés jusqu'alors. Ces corps ont sans doute entre eux des relations structurales. On obtient ainsi pour une même isotherme et par un simple changement de composition,plusieurs tracés distincts qui s'entrecroisent mais dont les équilibres semblent le plus souvent s'ignorer : des phases métastables refusent de cèder spontanément la place à d'autres composés plus stables.

J'ai tenté aussi de fabriquer des germes par d'autres procédés : déshydratation controlée de certains borates, ou encore : action ménagée de l'eau sur des polyborates anhydres préparés par fusion. Ces germes ne se révèlent pas toujours efficaces, mais ils conduisent quelquefois à des phases nouvelles.

A l'aide de ces techniques de nucléation, j'ai repris les systèmes ternaires des borates de cations monovalents déjà étudiés au laboratoire depuis une quinzaine d'années. D'une manière générale, j'ai abordé l'examen d'une seule isotherme : celle de 100°C, le but de ce travail n'étant pas

de reprendre tout le diagramme polythermique, mais de montrer la complexité et la variété des équilibres stables et métastables.

Les composés nouveaux obtenus ont fait l'objet d'études particulières. Généralement, les borates hydratés sont assez bien connus au dessous de la température d'ébullition des solutions saturées; au delà, ils le sont beaucoup moins. La réalisation d'un appareillage d'analyse thermique différentielle sous pression, dont la principale caractéristique est une réduction notable du volume mort, et de même l'usage systématique des recuits en tubes scellés appliqué,aux mélanges eau-borates, ont permis de reprendre l'étude de plusieurs systèmes binaires.

Dans ce travail, les mesures de solubilité ont été réalisées dans des récipients strictement fermés avec agitation par entrainement magnétique. Dans certains cas,les mesures ont été faites sous pression. Les phases cristallines ont été identifiées par analyse chimique, par la méthode des '' restes '' (45) et des '' ensembles '' (46) et par leur diagramme de diffraction de rayons X (diagramme de poudres). L'analyse thermogravimétrique et l'examen calorimétrique des invariants par analyse thermique ont contribué à préciser les degrés d'hydratation des composés.
Le présent mémoire est séparé en sept chapitres :

Chapitre I : Méthodes expérimentales

Chapitre II : Les borates hydratés de lithium
- le système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O
- les systèmes eau-borates de lithium.

Chapitre III : Les borates hydratés de sodium
- le système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O
- les systèmes eau-borates de sodium.

Chapitre IV : Les borates hydratés de potassium
- le système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O
- les systèmes eau-borates de potassium.

Chapitre V : Les borates hydratés de rubidium

- le système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O
- les borates de rubidium.

Chapitre VI: Les borates hydratés de césium

- le système ternaire B_2O_3 - Cs_2O - H_2O
- les borates de césium.

Chapitre VII : Les borates hydratés d'argent

- le système ternaire B_2O_3 - Ag_2O - H_2O
- les borates d'argent.

Résumé et conclusions.

Chapitre V : Les borates hydratés de rubidium

- le système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O
- les borates de rubidium.

Chapitre VI: Les borates hydratés de césium

- le système ternaire B_2O_3 - Cs_2O - H_2O
- les borates de césium.

Chapitre VII : Les borates hydratés d'argent

- le système ternaire B_2O_3 - Ag_2O - H_2O
- les borates d'argent.

Résumé et conclusions.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

Deux méthodes expérimentales, mettant en jeu la loi des phases ont permis, de tracer les diagrammes d'équilibre liquide-solide, et d'apporter l'identification des phases qui interviennent. Ce sont : la détermination des solubilités, (investigation à température constante) et l'analyse thermique (investigation à température variable de mélanges à composition globale constante).

L'étude thermogravimétrique, bien qu'en principe sujette à des difficultés d'interprétation, a pu fournir dans certains cas des recoupements.

Enfin, chaque fois qu'il a été possible, les espèces chimiques ont été caractérisées par leur diagramme de rayons X.

ETUDE DES SOLUTIONS SATUREES

A) Etude à la pression atmosphérique.

1°) Appareillage

Les thermostats mis en oeuvre sont de types différents. De -80 à -20°C il s'agit du cryostat Lauda UK 80. Entre -20 et + 30°C ce sont des thermostats de modèle classique qui sont utilisés avec intervention éventuelle (en dessous de + 25°C) d'une source froide fournie par un groupe frigorifique TK 1 Rheinische. Jusqu'à + 100°C les enceintes à température constante sont du type jaquette à ébullition d'une espèce chimique liquide.

Le tube laboratoire renfermant le mélange étudié, est en verre Pyrex ou en Téflon (cas des mélanges riches en oxyde alcalin). L'agitation est assurée par un barreau aimanté gainé de Téflon et entraîné de l'extérieur par un moteur démultiplié dont l'axe porte un aimant. Un bouchon de caoutchouc assure une fermeture étanche du tube laboratoire.

Le prélèvement de la solution saturée est réalisé par de simples pipettes, lorsque la séparation entre la phase solide et liquide est nette. Dans le cas contraire, la pipette utilisée est munie d'un filtre amovible en verre fritté. Dans les deux cas, les pipettes doivent être préalablement portées à la température de l'isotherme. Généralement, elles séjournent dans un tube qui leur est spécialement réservé dans le thermostat.

La phase solide est fréquemment soumise à un examen radiocristallographique. Elle est alors extraite après élimination de la solution, au moyen d'un tube muni d'une plaque frittée et relié à une trompe à eau.

2°) Identification des phases solides

Dans l'étude isotherme d'un système ternaire on fait appel, pour déterminer la nature de l'espèce chimique en équilibre avec la solution, à deux procédés classiques : la méthode des "restes", décrite par Schreinemackers (45) et la méthode des "ensembles" proposée par Chrétien (46).

Le point "ensemble" (E) exprime la composition globale du mélange mis en oeuvre. Le point "reste" (R) donne la composition de la phase solide imprégnée de ses eaux mères. Le point "solution" (S) est le point figuratif de la phase liquide.

- méthode des restes : elle consiste à tracer les droites reliant les couples de points conjugués S et R. Ces droites sont des conodales. Pour

une même branche de courbe de solubilité, le faisceau de conodales obtenu converge au point C figuratif de la phase solide en équilibre avec la solution.

- méthode des ensembles : cette méthode est basée sur le fait que les points S et E sont également situés sur une conodale. Pour appliquer la méthode, il faut préparer " l'ensemble" avec beaucoup de précision, et s'assurer qu'aucune perte de matière n'interviendra pendant l 'expérience. Le dosage de la solution suffit donc pour caractériser l'espèce chimique. Cependant les deux points S et E sont souvent très rapprochés et la droite qui les joint peut être mal assurée. Cette méthode devient inutilisable lorsque la température choisie est très supérieure au point d'ébullition normal. Il se produit alors une mise en réserve importante de vapeur d'eau; l'ensemble E, relatif aux phases condensées, est alors faussé.

La méthode des "restes" demande un essorage poussé (réalisé à la même température que celle de l'expérience) et une récupération totale de la phase solide. En revanche, les points S et R sont plus éloignés l'un de l'autre et offrent plus de sureté dans le tracé de la droite conodale.

En réalité ces deux méthodes se complètent et leur emploi simultané offre l'avantage de tracer une droite avec trois points. L'obtention de l'alignement renseigne sur la validité de l'expérience. Chaque fois qu'il a été possible, ces deux méthodes combinées ont été utilisées dans ce travail.

B) Etude sous pression :

L'appareil utilisé a déjà été décrit (4). Il a subi depuis quelques améliorations. Le principe de cet appareil s'inspire du dispositif de Cornec et Krombach (47) mais possède un système d'agitation original. Il s'agit d'un autoclave en acier ou "bombe" qui tourne autour de son axe vertical; des variations périodiques de la vitesse de rotation, (période de

3 ou 4 secondes) conduisent à un contact constamment renouvelé entre sel et solution. L'intérieur de l'autoclave renferme trois pièces métalliques mobiles qui s'emboitent partiellement l'une dans l'autre : la première sert de tube laboratoire, elle possède un fond conique adapté à l'agitation par variation de la force centrifuge. La seconde constitue un tube intermédiaire qui porte à sa partie supérieure un filtre (céramique ou acier fritté) maintenu par une bague de serrage. La dernière pièce placée en haut, servira à recueillir la solution saturée.

Deux autoclaves identiques, permettant d'effectuer deux mesures simultanées à la même température sont disposés dans un thermostat à air qui est porté à la température désirée par deux circuits de chauffage; le premier permet d'atteindre rapidement la température voulue, le second est un chauffage d'appoint plus sensible. Le brassage de l'air et sa circulation sont assurés par un puissant ventilateur placé entre les deux autoclaves. La régulation de la température est obtenue grâce à un régulateur T modulé, à transistors, Chauvin Arnoux, relié à un thermocouple placé à proximité des "bombes". La température de l'enceinte est controlée par un second couple thermoélectrique et est suivie sur un potentiomètre de lecture. La rotation des "bombes" est assurée par un moteur universel de 0,5CV, placé à l'extérieur. Après un temps d'agitation suffisant pour que l'équilibre soit atteint, l'autoclave est renversé par pivotement autour d'un axe horizontal; la filtration de la solution saturée s'opère alors par gravitation. La phase liquide est recueillie dans le vase préalablement taré. La phase solide retenue par la plaque poreuse, peut être analysée elle aussi et identifiée comme un "reste". Cependant, une condensation de vapeur d'eau, lors du refroidissement, peut modifier la nature du reste, ou sa composition globale.

ANALYSE THERMIQUE

Les systèmes envisagés couvrent des domaines de température et de compositions assez larges. Les dispositifs d'analyse thermique doivent s'adapter à ces conditions de travail :

- Etude aux basses températures et sous la pression atmosphérique (zone riche en eau)

- Etude sous pression jusqu'à des températures voisines de 500°C (zone pauvre en eau).

1) Etude de la zone riche en eau :

Elle concerne les systèmes binaires eau-borate, et les systèmes ternaires eau-anhydride borique-oxyde alcalin. Elle a été mise en œuvre afin de déterminer les températures des eutexies glace-sel, des transitions des hydrates stables aux basses températures et des invariants ternaires. D'une manière générale, l'analyse thermique a été conduite à l'échauffement, le refroidissement n'étant utilisé que dans quelques cas particuliers. Cette façon d'opérer élimine les risques de surfusion très courants quand la phase solide glace est mise en jeu. Lorsque la cristallisation est difficile, lorsque les équilibres métastables sont tenaces, elle devient la seule possible. En outre, elle permet de travailler avec une vitesse d'échauffement, constante et reproductible, sans faire appel à des montages compliqués.

Dans les systèmes étudiés, tant binaires que ternaires, on est quelquefois en présence de solubilités importantes aux basses températures, les points d'eutexie glace-sels se situent alors très bas. Pour être sûr qu'aucune espèce chimique plus riche en eau n'intervient dans les équilibres liquide-solide, les mélanges sont longuement traités aux basses températures avant d'être soumis à l'analyse thermique.

Les mélanges eau-borates et eau-hydroxydes alcalins ont tendance à se vitrifier au refroidissement. Au cours du réchauffement, la solution passe de l'état vitreux à l'état cristallisé. Cette cristallisation s'effectue après la "transformation" du verre. Elle se manifeste par un phénomène exothermique important.

Afin d'opérer sur un mélange complètement cristallisé et d'éviter les phénomènes de transformation du verre et de cristallisation,

il convient d'effectuer des recuits. Le temps et la température définissant ces traitements thermiques peuvent être choisis en fonction des équilibres susceptibles de se manifester.

Appareillage : C'est l'analyse thermique différentielle (A T D) qui a été utilisée. Le montage est simple. Deux tubes laboratoires en acier parfaitement identiques, contiennent, l'un, le mélange étudié, l'autre, le témoin. Un doigt de gant en acier sert de logement au thermocouple. Il est solidaire d'un bouchon en acier qui peut être vissé au tube laboratoire. Cette fermeture est indispensable pour éviter l'altération des mélanges, notamment dans le cas des recuits prolongés.

Deux cavités, situées symétriquement dans un bloc en cuivre, servent de logement aux tubes laboratoires. Ce bloc est placé dans un four à échauffement lent et linéaire et peut être refroidi à l'azote liquide.

Les thermocouples utilisés sont en cuivre-constantan avec la soudure froide placée dans de la glace fondante. La jonction soudure-enregistreur est réalisée par des fils de compensation. L'enregistreur est un potentiomètre MECI à deux pistes : la première fournit, en fonction du temps, la température de l'échantillon (analyse thermique directe). Un décalage d'origine et un inverseur de forces électromotrices permettent l'investigation dans un large domaine de température avec une bonne précision. La seconde voie enregistre la différence de température ΔT entre l'échantillon et le témoin (A T D).

L'étalonnage du couple est réalisé avec des repères thermométriques : points de fusion du mercure (-38,9°C) ou de la glace, température de transition du sulfate de sodium décahydraté (+ 32,3°C).

Mode opératoire : Avant de procéder à l'analyse thermique on refroidit l'appareillage (tube laboratoire, bloc de cuivre) par l'azote liquide

jusqu'à cessation de l'ébullition. Lorsque la température est stabilisée, on évacue l'azote et on ferme la partie supérieure du four avec une plaque d'amiante.

L'enregistrement des courbes ne débute que lorsque la différence de température entre le témoin et l'échantillon est voisine de zéro. Lorsque les courbes enregistrées présentent un pic exothermique de cristallisation, les mélanges sont placés en recuit à une température voisine de celle du pic.

II) Etude de la zone pauvre en eau :

L'analyse thermique en tube ouvert, ou peu étanche, pour les mélanges eau-borates, est limitée par les températures d'ébullition des solutions saturées. Or, à ces températures, un borate alcalin, en équilibre avec sa solution, est encore hydraté. Entre ce dernier hydrate et le sel anhydre, d'autres composés peuvent exister et leur identification n'est possible qu'avec une étude sous pression.

Le dispositif utilisé dans un premier temps a été celui décrit par Bouaziz et Basset (48), réalisé en acier inoxydable. Dans le corps de la "bombe" (partie inférieure), un tube d'argent sert de tube laboratoire. L'échantillon finement broyé et de composition connue, y est placé. Un tube en acier inoxydable servant de gaine protège-couple pénètre complètement dans le produit à analyser. Il est solidaire d'un ensemble formant piston qui vient obturer le corps de bombe. Une rondelle de cuivre assure l'étanchéité de l'ensemble par un système d'autoserrage. Un chapeau se vissant sur le corps de bombe enveloppe le tout. Avec une telle disposition, il est difficile d'éviter l'existence d'un espace vide entre la surface du mélange contenue dans la bombe et le piston de fermeture. Il est difficile aussi de tasser le produit, car la gaine protège couple doit s'enfoncer dans la masse du mélange lors de la fermeture. Il en résulte un espace nuisible, appelé "volume mort", dont les inconvénients sont bien connus lorsqu'un des constituants intervenant dans le binaire est volatil (49) (50). En effet, quand

la température s'élève, la pression partielle du corps volatil croît et peut atteindre des valeurs telles qu'un détitrement notable de l'ensemble des phases condensées se produit. Ce détitrement dépend de la température et de l'importance du volume mort.

Cohen-Adad, Tranquard et Marchand (49) (50) ont soumis au calcul le détitrement des phases condensées, et montré la déformation du liquidus d'un système binaire quand le volume mort offert à la vapeur devient de plus en plus grand. Cette déformation fait apparaitre une solubilité "apparente" qui devient de plus en plus faible jusqu'à s'annuler.

Pour considérer le cas de l'analyse thermique dans un espace clos on doit noter le quotient du volume mort par le volume effectivement occupé par la substance. Ce rapport vaut 0,41 dans le cas d'un empilement compact de petites sphères. Si le rapport atteint l'unité, le détitrement n'est sensible qu'au dessus de 200°C pour les substances renfermant environ 50°/$_{o}$ d'eau, mais devient déjà important à cette température pour les faibles teneurs en eau (moins de 10°/$_{o}$).

Dans le but de rechercher une valeur du rapport n'excèdant guère 0,5 Kessis (51) a proposé un appareillage d'analyse thermique sous pression (figure 1). Une partie A comportant la gaine protège couple, un couvercle simple C dont la partie étroite s'ajuste exactement à la cavité cylindrique de la pièce A, un joint annulaire en cuivre B, et un chapeau taraudé D fixant le couvercle, constituent une petite bombe d'analyse thermique. Les parties A et D comportent des pans pour faciliter la fermeture et l'ouverture.

La partie A contient la substance étudiée qui est fortement tassée par l'action d'une presse; elle est ainsi remplie sensiblement jusqu'au contact du couvercle. L'espace nuisible est de cette manière réduit au minimum, tant au dessus du mélange qu'entre les grains.

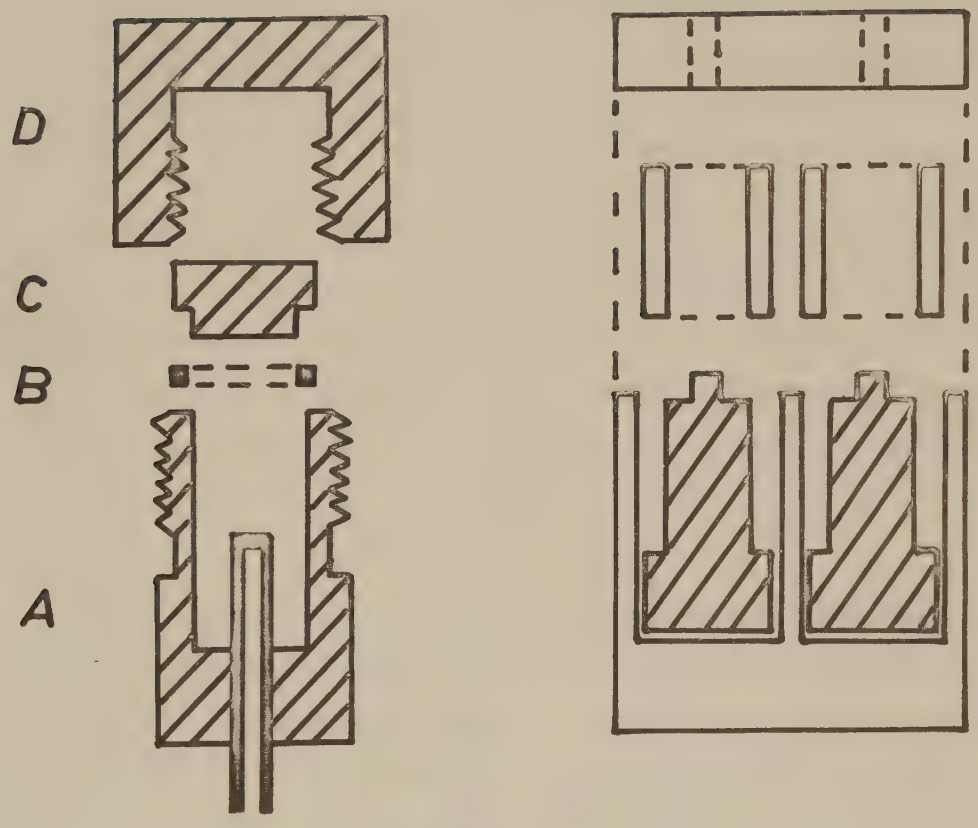

fig.1

Cet appareil peut être utilisé dans un montage différentiel : deux "bombes" identiques dont l'une contient le corps témoin, l'autre l'échantillon, sont logées,après retournement (voir figure 1), dans un bloc cylindrique d'aluminium comportant deux cavités symétriques. Deux bagues et un couvercle assurent le contact thermique et la répartition symétrique des températures.

Cependant l'usage de cet appareil a révélé quelques défauts. L'étanchéité est mal assurée au dessus d'une certaine température. Le retournement de l'appareil, entraine un grippage du couvercle par contact avec la solution. Aussi a-t-il été modifié.

L'appareil proposé (figure 2) (52) est réalisé en acier inoxydable NS 21 C. Il comporte un corps de bombe, A, présentant deux larges méplats. Deux cavités cylindriques y sont ménagées; à leur partie inférieure un téton sert de logement au couple thermoélectrique. Chaque enceinte est chemisée intérieurement par un tube T à parois minces (0,4mm) dont le volume utile est de 3 cm^3.

L'échantillon et le composé témoin, réduits en poudres homogènes remplissent les tubes T et sont tassés fortement à la presse jusqu'au contact de la pièce P, dont la base s'ajuste exactement à l'intérieur de T. On élimine ainsi la plus grande partie du volume mort. En cas d'affaissement, l'échantillon se rassemble au fond du tube T et reste au voisinage du couple thermoélectrique, ce qui n'était pas le cas dans l'appareil précédent.

L'étanchéité des deux enceintes est assurée par une fermeture à auto-serrage. Ecrasé entre le piston P qui sert de presse-joint et le boulon B, le joint annulaire de cuivre recuit J est maintenu en état de compression par la pression qui règne dans la bombe. L'écrou E, qui se visse à la partie supérieure filetée de P, permet l'extraction du piston et du joint, lors de l'ouverture de la bombe. En utilisant un piston perçé d'un conduit axial, on peut envisager d'effectuer des mesures en atmosphère controlée ou à pression constante.

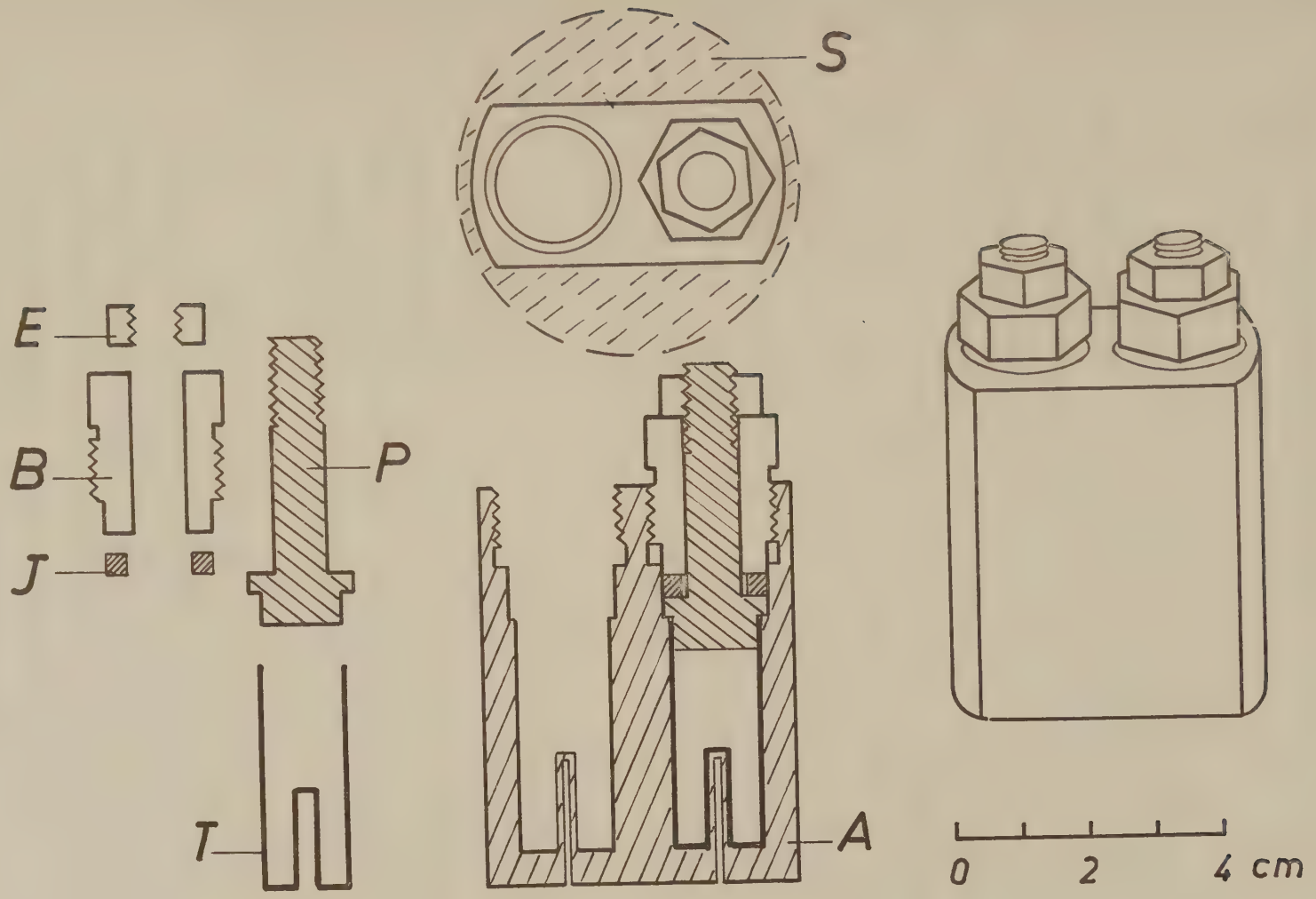

fig. 2

Pour la réalisation des mesures d'A T D, la bombe est logée dans un bloc cylindrique S en aluminium, muni d'un chapeau. Ce dispositif, assure une bonne répartition de la température au niveau des composés analysés; il en résulte une dérive très faible des courbes obtenues.

Le dispositif d'échauffement comprend un four vertical à glissières avec une régulation type Chevenard. Ce dispositif d'asservissement est réalisé par un mouvement d'horlogerie actionnant une came cylindrique amovible graduée en temps et en température. Une came appropriée permet d'obtenir toute loi d'échauffement compatible avec les caractéristiques du four, et notamment une montée linéaire. La vitesse choisie est 75°C, ou 150°C/h. Le seul inconvénient de ce système est que, fonctionnant par "tout ou rien", il induit, à chaque coupure, dans les fils du thermocouple, des parasites qui pertubent la courbe différentielle. Il est donc nécessaire d'interposer un blindage (toile métallique liée à la masse) entre le bloc et la paroi intérieure du four.

La mesure des température est assurée par des thermocouples sous gaine métallique souple "thermocoax". L'ensemble de l'appareillage étant prévu pour fonctionner jusqu'à 500°C, le couple nickel -chrome-nickel allié a été choisi. L'enregistreur est le potentiomètre MECI à deux pistes décrit précédemment.

L'appareillage qui vient d'être décrit, a été utilisé pour l'étude des borates au dessus de la température d'ébullition des solutions saturées. La déshydratation apparaît par un ou plusieurs invariants péritectiques mais conduit très souvent à des solides amorphes. Au cours de l'analyse thermique, ces solides passent ensuite de l'état amorphe à l'état cristallisé. La cristallisation s'effectue après la "transformation vitreuse" du produit amorphe. Le phénomène se manifeste par un décalage de la ligne de base (transformation) suivi d'un accident exothermique (cristallisation).

Afin d'opérer sur des mélanges complètement cristallisés, il convient d'effectuer des recuits en vase clos (tubes scellés). Le temps, la température et les compositions définissants ces traitements thermiques sont fonction des équilibres que l'on veut étudier. Une analyse thermique préliminaire aide généralement à choisir les conditions expérimentales. Les mélanges, ainsi cristallisés, sont analysés pour connaitre leur composition, puis soumis à l'analyse thermique. L'absence de produits amorphes facilite l'établissement des équilibres liquide-solide et permet d'attribuer la totalité de l'effet thermique à l'invariant en cause. Les graphiques de calorimétrie des invariants sont alors réguliers et leur maximum correspond bien à la composition de la phase qui intervient dans les équilibres.

CALORIMETRIE DES INVARIANTS

Quand l'analyse thermique rencontre un phénomène invariant, la chaleur mise en oeuvre par ce phénomène peut être évaluée dans une échelle relative sur le thermogramme enregistré. Il est alors possible, à la suite de l'examen de plusieurs mélanges, de construire un graphique donnant la position du maximum de l'effet thermique de l'invariant. Ce maximum, dans le cas d'une péritexie pour un système binaire, correspond à la composition de la phase solide qui subit une dissociation en un deuxième solide et un liquide.

Dans un tel graphique (appelé souvent graphique de Tammann) la chaleur évaluée est rapportée à l'unité de masse de l'échantillon, et la composition est exprimée dans une échelle pondérale.

En analyse thermique différentielle, c'est la surface du pic qui permet une évaluation de la chaleur mise en oeuvre par l'invariant. Kessis(51) a proposé une estimation commode de cette surface à l'aide de la hauteur du pic et de sa largeur prise au cinquième de

la hauteur. Le même auteur a proposé aussi une construction graphique qui évite l'erreur introduite sur le thermogramme d'A T D par un changement de la ligne de base accompagnant le phénomène invariant.

Le graphique calorimétrique rend de précieux services pour déterminer la composition des trois phases de l'invariant des systèmes binaires.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

La déshydratation est étudiée en fonction d'une température linéairement croissante. C'est un moyen rapide et commode d'investigation. Cependant les changements de régime dans la vitesse de départ des molécules d'eau ne fournissent jamais de renseignements incontestables sur l'existence d'hydrates intermédiaires. En effet, la déshydratation en régime non isotherme relève d'une cinétique et ne conduit pas à un état d'équilibre thermodynamique. De plus, les paliers ou les changements de pentes observés sur les thermogrammes peuvent être dus à de simples variations dans l'état physique du produit étudié.

Les résultats thermogravimétriques, ont été améliorés en soumettant à la déshydratation des espèces chimiques bien définies et cristallisées. En effet, les composés soumis à la déshydratation passent d'abord par un état amorphe, la courbe enregistrée ne donne pas de renseignements clairs. Cependant, des recuits effectués à des températures différentes en tubes scellés, permettent d'obtenir la cristallisation d'hydrates inférieurs. Les mélanges, alors déshydratés, montrent des paliers d'une plus grande netteté et donnent alors des renseignements plus significatifs.

La perte de masse de l'échantillon peut également être suivie à température constante. Une réhydratation d'un composé anhydre ou peu hydraté, réalisée dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau, peut fournir des indications intéressantes.

L'appareil employé au cours de ce travail est une thermobalance Adamel système Chevenard, munie d'un four à vitesse d'échauffement constante. La vitesse utilisée varie de 6 à 150°C/heure suivant les cas. La déshydratation a été, suivant les cas, effectuée à l'air libre ou sous atmosphère d'azote pour éviter une carbonatation.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

La diffraction des rayons X par les poudres cristallines a été utilisée systématiquement pour caractériser les espèces chimiques rencontrées. L'instrument mis en oeuvre est un appareil Beaudoin utilisant une chambre de diffraction Seeman Bohlin par transmission, à focalisation avec monochromateur à cristal de quartz courbé, et anticathode de cuivre (radiation Cu Kα).

Les poudres cristallines sont disposées entre deux couches de papier collant afin de les protéger d'une hydratation ou d'une carbonatation éventuelles. Les examens radiocristallographiques sont effectués à la température du laboratoire, cela implique que les phases isolées dans les systèmes ternaires et binaires, doivent se maintenir à la température ambiante. Cela n'a pas toujours été le cas.

Pour pallier cette difficulté une autre installation a été employée : un générateur Enraf-Nonius, une chambre Guinier de Wolf et une chambre Guinier-Lenné couplée avec un four à résistance de platine, permettant l'examen des poudres jusqu'à 1000°C. Le support de la poudre est constitué d'une grille en alliage de platine. Une circulation d'azote pur et sec est maintenue pendant l'exposition. La température est suivie sur un enregistreur grâce à un thermocouple platine 10°/₀ rhodium - platine. Cette technique est particulièrement fructueuse lorsque les espèces chimiques bien cristallisés se forment par déshydratation. Cependant, les borates se vitrifient généralement par déshydratation au cours du chauffage, aussi l'examen n'a-t-il pas donné automatiquement tous les résultats espérés. Il a cependant été utile pour constater que des recuits étaient nécessaires, et pour définir certaines conditions expérimentales; il a surtout été un excellent moyen de confirmer

ou de recouper les résultats obtenus par A.T.D. et surtout par thermogravimétrie.

Cet appareillage peut être utilisé pour les basses températures : une circulation d'azote liquide remplace alors le chauffage. Malheureusement, la mise au point tardive, n'a pas permis son utilisation. Aussi les espèces chimiques stables au dessous de 20°C n'ont pu être caractérisées par leurs diagrammes de poudres.

A partir des clichés photographiques, des courbes d'analyse densitométrique sont obtenues à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Lobel Mark III C S ; elles permettent de mesurer les intensités relatives des raies et de dresser les tableaux des distances réticulaires.

Le fichier X Ray Diffraction Data Cards publié par Joint Committee on chemical Analysis, Copyright by Ameri. Soc. Testings Materials (A.S.T.M.) fournit depuis peu, la fiche d'identité des borates mis en évidence. Les résultats nouveaux obtenus dans ce travail figurent à la fin de ce mémoire. L'examen du fichier permet de constater que de nombreux diagrammes de poudre, ont été hativement attribués à des espèces mal définies ou de nature différente. Les tableaux des distances réticulaires donnés dans ce mémoire sont quelquefois identiques à ceux déjà publiés, mais ne correspondent pas aux espèces chimiques qui ont été indiquées.

PREPARATION DES PRODUITS UTILISES

Les borates hydratés ont été obtenus par cristallisation à partir de solutions aqueuses d'hydroxyde, ou de carbonate, traitées à l'ébullition par l'acide borique, puis évaporées à chaud.

Les corps de départ qui ont permis de préparer ces solutions sont des produits de haute pureté : acide borique, potasse et soude caustiques, lithine monohydratée ou anhydre, carbonates de lithium, de sodium, de potassium de rubidium et de césium, oxyde d'argent.

Les pentaborates sont facilement obtenus : leurs solubilités, importantes à chaud, diminuent fortement avec la température ce qui facilite leur cristallisation et une recristallisation éventuelle. Les pentaborates de formule $5B_2O_3.M_2O.8H_2O$ ont une solubilité congruente. Quelques précautions doivent cependant être prises ; l'acide doit être en léger excès sur les proportions stœchiométriques pour compenser une perte par entrainement avec la vapeur d'eau. Les pentaborates de formule $5B_2O_3.M_2O.10H_2O$, à solubilité non congruente sont plus difficiles à obtenir . Ils risquent d'être souillés d'acide borique. La composition de la solution saturée doit être étroitement surveillée.

Les diborates sont mis à cristalliser à une température relativement basse (en dessous de 60°C); ceci afin d'éviter la précipitation des pentaborates dibasiques. La connaissance des systèmes ternaires $H_2O - M_2O - B_2O_3$ permet de calculer dans chaque cas, la composition convenable à adopter, ainsi que la température à laquelle doit s'effectuer la cristallisation, selon l'hydrate désiré.

Les monoborates sont ceux qui exigent les plus grandes précautions. Ils ne peuvent être obtenus à partir des carbonates alcalins, car l'anhydride carbonique risque de ne pas être déplacé en totalité par l'acide borique. Les monoborates de lithium, de sodium, de potassium sont obtenus par réaction de l'acide borique sur les hydroxydes alcalins.

A la préparation à chaud, a été associée d'une façon systématique une préparation à froid. Les solutions aqueuses d'hydroxyde alcalin et d'acide borique, sont légèrement chauffées jusqu'à solubilisation des constituants, puis mises à refroidir à des températures voisines de 0°C ou plus basses. Après un séjour de quelques jours, les phases solides obtenues sont filtrées, lavées, séchées à la même température.

Toutes ces préparations permettent d'obtenir les borates hydratés qui peuvent se manifester, entre les basses températures et le point d'ébullition des solutions saturées. Au delà d'autres composés peuvent

exister. Il était utile de les préparer, de les identifier, et de les utiliser comme produits de base, pour l'analyse thermique, pour les mesures de solubilité sous pression et pour la réalisation des ensembles dans les systèmes ternaires B_2O_3 - M_2O - H_2O. Pour cela il était nécessaire d'opérer en récipient clos (tubes scellés). Des ensembles préparés à partir d'acide borique, d'hydroxyde alcalin et d'eau (ou des borates bien définis) sont mis en tube scellé. On place le tube pendant deux ou trois jours dans une étuve réglée à la température choisie. L'agitation est obtenue par de simples renversements successifs du tube scellé. Au bout de quelques jours, on incline le tube. La partie solide (le "reste") colle aux parois de verre et ne bouge pas de place; on sépare ainsi la solution qui se rassemble au bas du tube. On laisse égoutter pendant quelques heures à température constante. On refroidit ensuite brusquement le tube. L'eau de la phase vapeur se condense sur la paroi médiane du tube. On coupe le tube en deux parties contenant reste et solution, on pèse et on analyse.

Cette méthode a pu être utilisée pour mesurer la solubilité des sels. Elle est peu précise, mais donne une valeur approximative qui permet de préparer à coup sûr les ensembles pour la mesure, en autoclave, de la solubilité sous pression.

Cette technique des tubes scellés, a été utilisée d'une façon systématique pour recuire les mélanges eau-borates alcalins, mis en oeuvre lors de l'analyse thermique sous pression. Les ensembles, soumis après recuit à l'analyse thermique, sont préalablement dosés.

METHODES DE DOSAGE

L'utilisation d'une méthode d'évaporation à sec, avec pesée avant et après l'opération, s'est révélée imprécise car une petite quantité d'acide borique est entrainée par la vapeur d'eau au cours du chauffage. Aussi les solutions de borate ont-elles été titrées en deux temps. L'alcali total est dosé par l'acide chlorydrique en présence d'héliantine, l'acide borique est ensuite titré par la soude en présence de glycérol et

de phénolphtaleine. J'ai utilisé du glycérol Prolabo, préalablement dilué et neutralisé; sa concentration tout en étant importante doit rester constante d'un dosage à l'autre.

Les liqueurs titrées de soude et d'acide sont étalonnées dans les mêmes conditions opératoires à l'aide de borax RP Prolabo. Les borates cristallins ont été dosés par les mêmes procédés après dissolution. La teneur en eau est déduite de ces dosages et peut être confirmée par thermogravimétrie.

Ces méthodes,utilisées pour les borates alcalins, ont été étendues aux borates d'argent. De nombreux essais ont montré que le dosage en deux temps, sur le même échantillon pouvait remplacer avantageusement la méthode classique au sulfocyanure d'ammonium en présence d'alun ferrique qui nécessite deux prélèvements, le premier pour doser Ag^+ le second pour doser B_2O_3 en présence de glycérol par la soude, après avoir ajouter la quantité d'ions chlorure nécessaire à la précipitations des ions Ag^+. Les borates d'argent cristallisés étant très faiblement solubles dans l'eau, l'analyse peut être réalisée, par titrage "en retour" après dissolution de l'échantillon dans une quantité exactement connue d'acide nitrique. L'argent présent sous forme de nitrate est précipité par addition de chlorure de sodium. L'excès d'acide nitrique est alors dosé par la soude en présence d'héliantine. L'acide borique est, après addition de glycérol, déterminé par le procédé classique. Cette méthode a cependant été abandonnée.

J ai pu constater, grâce à l'étude du système ternaire que la solubilité d'Ag_2O augmentait notablement avec l'addition d'acide borique. Le dosage par la méthode classique (titrage en deux temps sur un même échantillon) s'est révélé plus précis et plus commode, si l'on ajoute une quantité connue d'acide borique qui permet la solubilisation de la phase solide. Un très léger chauffage assure une franche dissolution. Cette méthode implique une mesure très précise de la quantité d'acide borique (introduit) et un étalonnage des solutions alcalines servant au titrage.

CHAPITRE II

LES BORATES HYDRATES DE LITHIUM

LE SYSTEME TERNAIRE

ANHYDRIDE BORIQUE - OXYDE DE LITHIUM - EAU

Ce système a fait l'objet de plusieurs études. Dukelski (1) a tracé l'isotherme 30°C et mis en évidence deux sels cristallisés : un monoborate déjà signalé par Le Chatelier (53), $B_2O_3.Li_2O.16H_2O$ (1-1-16) et un pentaborate décahydraté $5B_2O_3.Li_2O.10H_2O$ (5-1-10). Entre les branches de courbe, relatives à ces deux sels, apparaissent des solutions visqueuses incristallisables.

Cette isotherme a été reprise par Bouaziz (2 et 4). En plus des deux sels déjà cités, un diborate à quatre molécules d'eau s'est manifesté (2-1-4), ainsi qu'une autre phase : le monoborate tétrahydraté (1-1-4) qui apparaît dès 30°C et remplace complètement à 56°C le monoborate à $16H_2O$. Une étude concomitante par Reburn et Gale (3) a fourni les mêmes résultats, avec pour seule différence le degré d'hydratation du diborate de lithium ramené à 3 molécules d'eau : $2B_2O_3 - Li_2O$ (2-1-3).

Ces différents travaux, introduisent un nombre restreint de phases dans les équilibres liquide-solide. Or les autres systèmes ternaires $B_2O_3 - M_2O - H_2O$ montrent un nombre plus important de phases. Il y avait donc intérêt à reprendre l'étude du système $B_2O_3 - Li_2O - H_2O$. L'isotherme 100°C a été choisie.

L'ISOTHERME 100°C

Le tableau (I) groupe les résultats obtenus; les compositions sont indiquées en pourcentage pondéral d'anhydride borique et d'oxyde alcalin. La figure (3) représente cette isotherme. Elle comporte six branches.

Après la courbe AB qui concerne l'acide borique, c'est le pentaborate de lithium décahydraté (5-1-10), qui se manifeste en BC avec une solubilité congruente.

La courbe CD est le lieu des solutions saturées en pentaborate dibasique heptahydraté $5B_2O_3 \cdot 2\,Li_2O \cdot 7H_2O$ (5-2-7) comme l'ezcurrite : qui est le sel correspondant de sodium. La méthode des "restes" et des "ensembles" a permis de déterminer, sans ambiguité, sa composition. C'est la première fois que le pentaborate dibasique hydraté de lithium est mis en évidence et qu'il participe aux équilibres liquide-solide. Sa solubilité est nettement non congruente. Le diagramme de poudres qui identifie cette phase a été difficile à obtenir. Les restes humides, refroidis à la température ordinaire montrent les raies du diborate. Cependant si les restes sont séchés longuement à 100°C, on obtient un diagramme nouveau, peu souillé en raies du diborate.

La branche DE est relative au diborate trihydraté stable (2-1-3) qui présente une solubilité congruente. Il se maintient facilement à l'état métastable le long de la courbe EE'. L'importance de la branche DE', permet une bonne application de la méthode des "restes", avec une nette convergence vers le point figuratif du trihydrate et non du tétrahydrate. L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur des restes humides, marque un départ d'eau dès la température ordinaire; un palier apparaît à 60°C pour la composition $3H_2O$. Vers 180°C la déshydratation reprend pour aboutir au diborate anhydre. Ces résultats confirment l'étude de Reburn et Gale (3) montrant que c'est le diborate trihydraté qui se manifeste et non un tétrahydrate comme il avait été proposé (4).

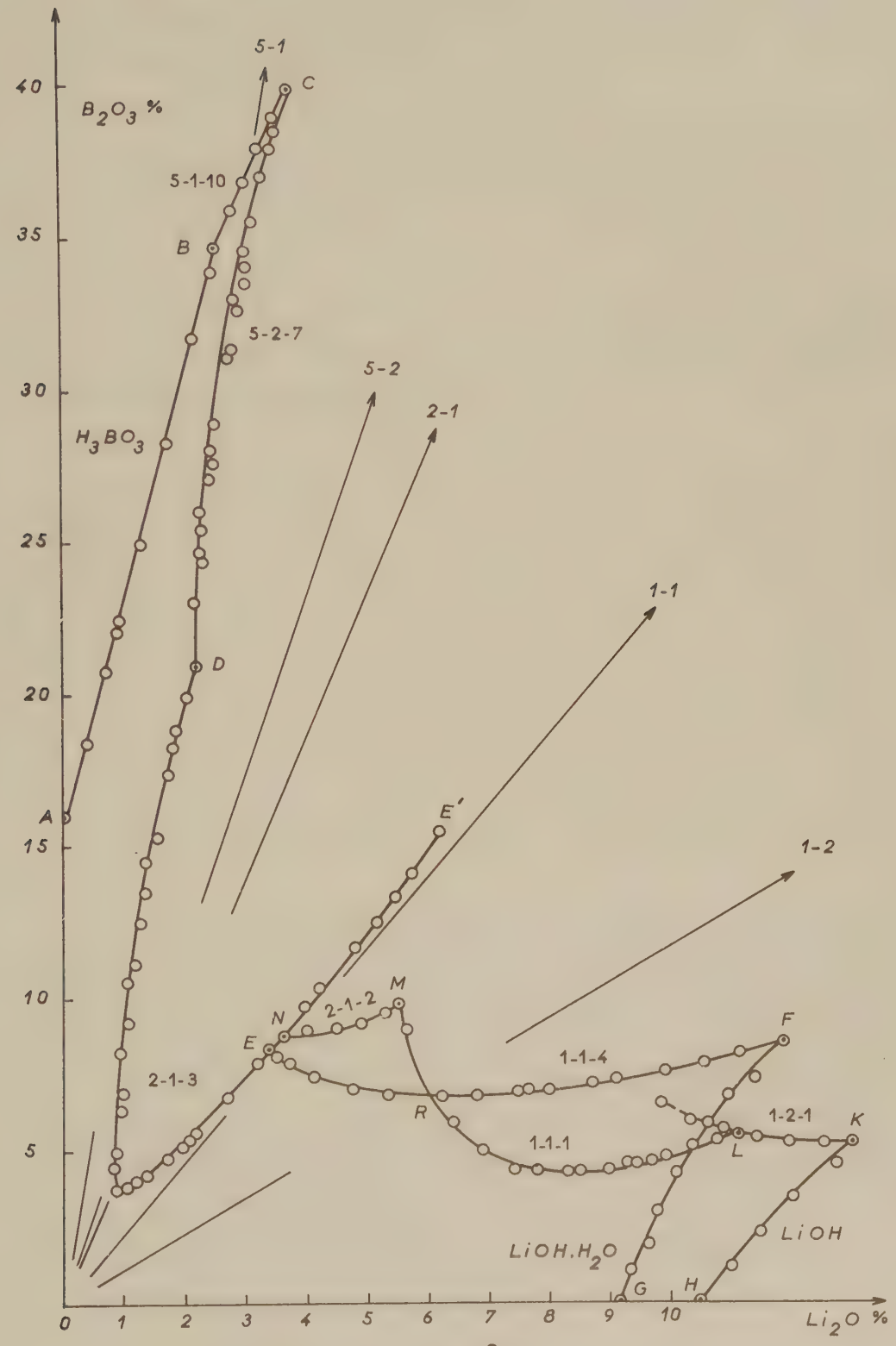
B_2O_3 %
40
35
30
25
20
15
10
5
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Li_2O %
5-1
C
5-1-10
B
5-2-7
5-2
2-1
H_3BO_3
D
A
1-1
E'
1-2
M
2-1-2
N
E
F
1-1-4
2-1-3
R
1-2-1
K
1-1-1
L
$LiOH.H_2O$
LiOH
G
H

fig. 3

Le long de la courbe EF, c'est le monoborate tétrahydraté qui se manifeste. L'étude radiocristallographique donne pour cette espèce un diagramme de poudre identique à celui déjà proposé pour le monoborate à seize molécules d'eau.

Au monoborate tétrahydraté fait suite, la lithine monohydratée qui se dépose le long de FG.

Ce premier tracé recoupe donc les résultats déjà obtenus (3) (4) mise à part la présence du pentaborate dibasique qui avait échappé aux investigations précédentes.

Un second tracé a été obtenu, soit en préparant des mélanges fortement basiques à partir du monoborate monohydraté préalablement préparé en tube scellé, soit en partant de la lithine anhydre à laquelle on ajoute de l'acide borique, soit encore, après une très longue agitation (1 mois) de solutions à la limite de la saturation, agitation dont la durée peut être réduite par ensemencement avec des germes préparés. Ce second tracé comporte quatre branches et ne se rattache au premier que par l'intermédiaire du diborate trihydraté (point N sur la figure).

Après la branche HK, où se manifeste, à l'état métastable, la lithine anhydre, c'est le monoborate dibasique à une molécule d'eau qui participe aux équilibres liquide-solide. C'est la première fois que ce composé analogue au monoborate dibasique monohydraté de sodium ($B_2O_3.2Na_2O.1H_2O$), est mis en évidence. C'est une phase métastable dans le système ternaire et sa solubilité est non congruente. Il a pu être isolé et identifié aux rayons X. L'analyse des restes et la thermogravimétrie ont permis d'établir sa formule. Il présente le départ d'une molécule d'eau aux environs de 200°C.

Au monoborate dibasique monohydraté, fait suite le long de LM un monoborate monohydraté, qui est une phase stable à solubilité

non congruente. De R en M, ce sel passe à l'état métastable et ne cède pas la place au monoborate tétrahydraté qui est pourtant la phase stable. Au contraire, c'est le diborate dihydraté, métastable qui lui fait suite le long de MN. L'analyse des restes, les rayons X, la thermogravimétrie ont permis de déterminer l'existence de cet hydrate mis en évidence ici pour la première fois. Il donne facilement le diborate trihydraté. La réaction inverse 2-1-3 → 2-1-2 a été aisément obtenue vers 200°C en tube scellé, à partir du diborate de lithium humide.

Ce second tracé a permis de mettre en évidence de nouveaux équilibres qui font intervenir le monoborate dibasique monohydraté, le monoborate monohydraté et le diborate dihydraté. A l'exception du point N (figure 3), il n'a pas été observé d'équilibre entre les deux tracés, qui semblent s'ignorer, et peuvent persister avec ténacité dans des états métastables. Un tel comportement semble être général dans les systèmes B_2O_3 - M_2O - H_2O.

LES SYSTEMES BINAIRES EAU-BORATES DE LITHIUM

D'une manière générale, les systèmes eau-borates de lithium sont assez bien connus au dessous de la température d'ébullition des solutions saturées. Ils le sont moins au dessus de 100°C. L'étude des équilibres liquide-solide d'un système contenant un composé volatil présente des difficultés de plus en plus grandes à mesure que la température s'élève. La réalisation d'un nouvel appareillage d'analyse thermique, décrit précédemment, a permis de réexaminer les systèmes binaires eau-borates de lithium déjà étudiés (4) (54).

Le pentaborate de lithium

Le pentaborate décahydraté ne présente une solubilité non congruente qu'au dessous de 37,5°C. Selon une étude antérieure (4), deux hydrates à 10 et 1 molécule d'eau participent aux équilibres liquide-solide. Cependant l'analyse thermogravimétrique laisse apparaître un palier pour la composition $2H_2O$, vers 200°C. L'examen

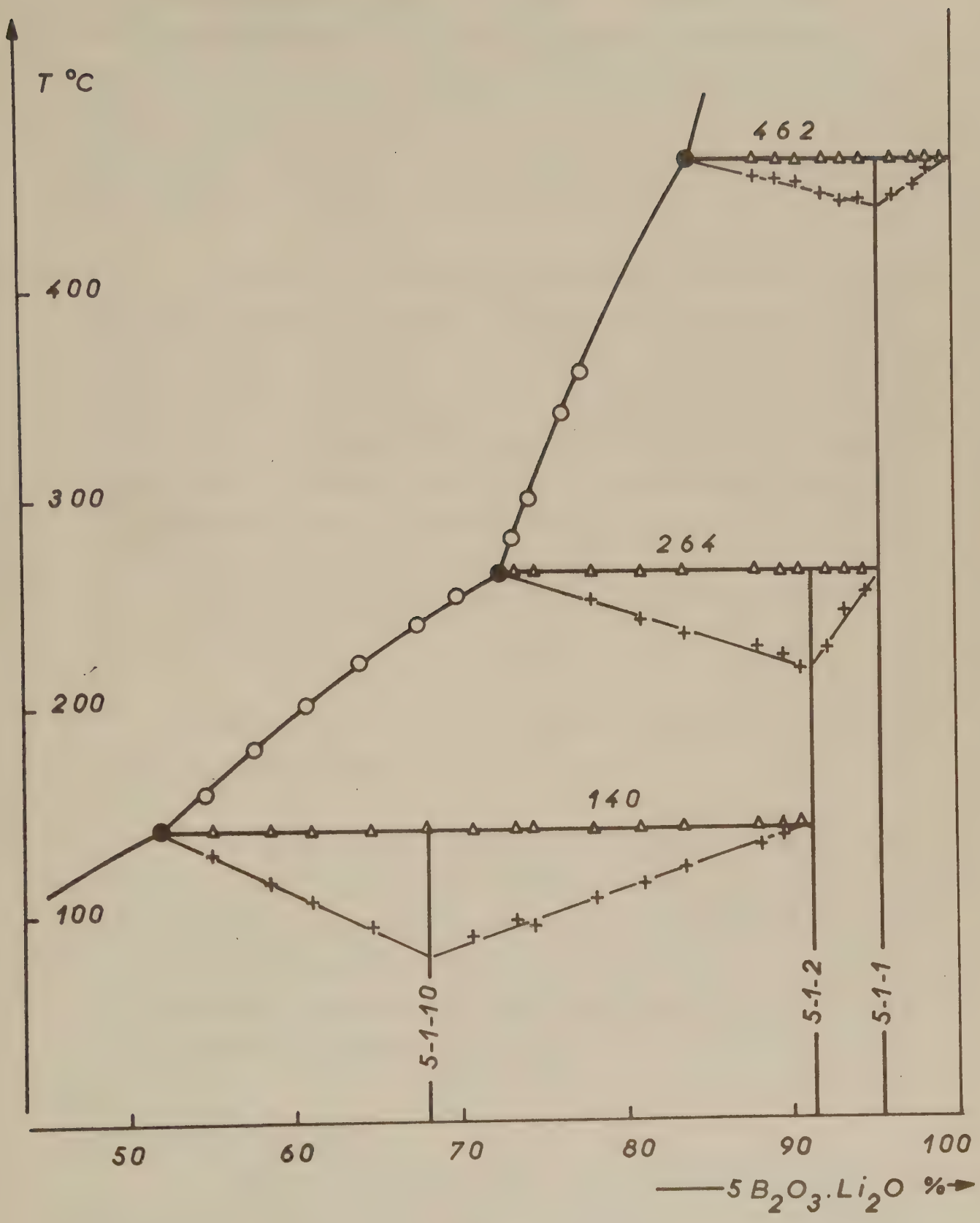
T °C
462
400
300
264
200
140
100
5-1-10
5-1-2
5-1-1
50
60
70
80
90
100
5 B2O3.Li2O %

fig.4

radiocristallographique montre le caractère amorphe des corps obtenus par déshydratation. Des recuits prolongés, en tube scellé, sont donc nécessaires, et les mélanges, de compositions connues, sont alors soumis à l'ATD. L'étude calorimétrique des invariants permet de préciser la composition des phases. La mesure des solubilités sous pression vient complèter les résultats.

Le tableau II et la figure (4) présentent les résultats obtenus. Quatre domaines sont délimités. Le pentaborate décahydraté $5B_2O_3$. Li_2O. $10H_2O$ est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 140°C. Une réaction de transition donne alors naissance au dihydrate et à une solution à 52°/$_o$ (composition pondérale). Au delà de 140°C, c'est le dihydrate qui se manifeste jusqu'à 265°C, température à laquelle il se décompose en donnant le monohydrate et une solution à 72,50°/$_o$. Le monohydrate, présente un domaine de stabilité allant jusqu' à 462°C, température assez exceptionnelle pour un composé hydraté. Il donne ensuite le sel anhydre.

Tous les essais destinés à provoquer l'apparition d'un pentaborate de lithium à $4H_2O$ ont conduit au dihydrate.

L'analyse thermogravimétrique a permis de confirmer les résultats obtenus . Le pentaborate décahydraté présente des variations dans la vitesse de déshydratation pour les compositions à 2 et 1 molécules d'eau. Le pentaborate décahydraté recuit en tube scellé, et soumis à l'analyse thermogravimétrique montre deux paliers très nets pour les compositions à 2 et 1 molécules d'eau.

Le diborate de lithium

Le diborate de lithium cristallise spontanément à partir d'une solution aqueuse concentrée (55) (4) (3). Cependant, l'identification des hydrates a fait l'objet de publications qui ne conduisent pas aux mêmes conclusions. D'après Reburn et Gale (3) et Gode (56), l'hydrate stable

entre 20 et 80°C est le trihydrate $2B_2O_3.Li_2O.3H_2O$. Un autre travail (4) montre que le diborate participe sous forme de tétrahydrate aux équilibres liquide-solide du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O. Deux hydrates à 4 et 3 molécules d'eau se manifestent (4 et 54) dans le binaire H_2O - $2B_2O_3.Li_2O$ et le ternaire H_2O - LiCl - $2B_2O_3.Li_2O$.

Récemment, Crofts et Perry (57) ont contesté toutes ces conclusions, et indiqué un pentahydrate, confirmant la formule du produit commercial proposé par la British Drug Houses. S'appuyant sur des examens radiocristallographiques, ces auteurs supposent que l'édifice cristallin n'est pas altéré par le départ des premières molécules d'eau et que, par conséquent, les penta, tétra, tri et di-hydrate fournissent les mêmes raies à l'examen aux rayons X. La formule attribuable serait alors, selon ces mêmes auteurs :

$$Li_2B_4O_5(OH)_4 \ , \ (n-2)\,H_2O.$$

Pour déterminer clairement le degré d'hydratation, il est nécessaire d'étudier le composé en équilibre avec les solutions saturées. L'étude attentive de l'isotherme 100°C a permis d établir que le diborate stable à 100°C était le diborate trihydraté, confirmant ainsi les résultats de Reburn, Gale (3) et Gode (56). Un autre diborate, le dihydrate, s'y manifestait à l'état métastable. Une étude partielle du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O a été entreprise à 30°C. La figure (5) et le tableau V présentent les résultats obtenus. La branche du diborate, plus courte, les valeurs de la solubilité, plus faibles, n'ont pas permis une détermination précise du degré d'hydratation par l'application de la méthode des " restes'' et des ''ensembles'' utilisées conjointement. Cependant les phases solides humides, examinés aux rayons X, présentent le même diagramme que celui obtenu pour les restes de l'isotherme 100°C. L'analyse thermogravimétrique indique un même comportement.

Une étude a été réalisée avec le système ternaire H_2O - LiCl-

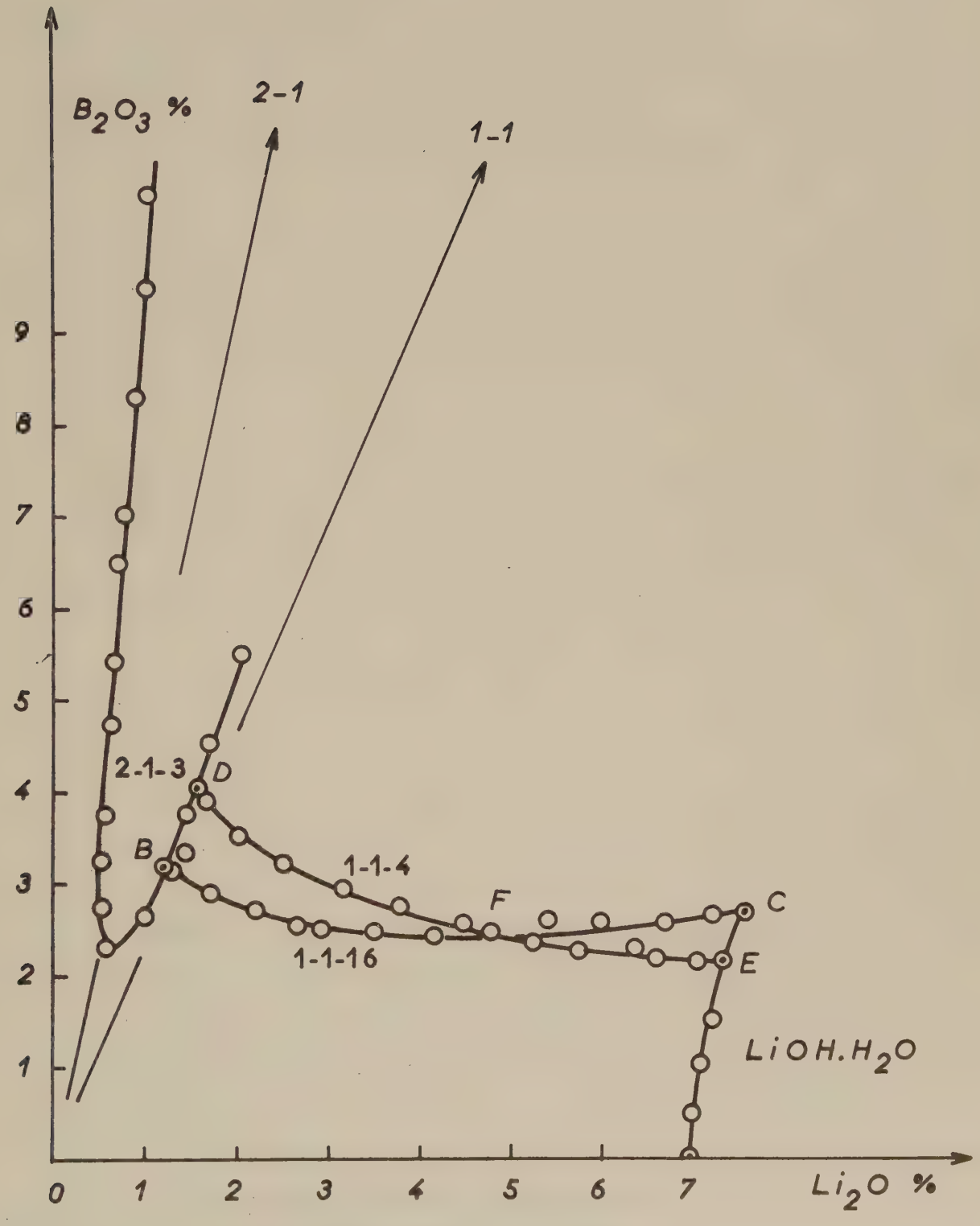
B_2O_3 %
2-1
1-1
9
8
7
6
5
4
3
2
1
2-1-3
D
B
1-1-4
F
C
1-1-16
E
$LiOH.H_2O$
0
1
2
3
4
5
6
7
Li_2O %

fig.5

$2B_2O_3.Li_2O$ à 30 et 100°C. Les résultats obtenus par la méthode des restes et des ensembles, et surtout l'imprécision importante des dosages, n'ont pas permis d'aboutir aux mêmes conclusions que les précédents auteurs. Au contraire, l'analyse radiocristallographique des restes à 30 et 100°C montrent le même spectrogramme que celui obtenu à 100°C dans le système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O.

Des recuits ont été opérés sur les mélanges eau-diborate au dessous de 0°C. Ils ont tous conduit à des phases solides qui présentent le même spectrogramme X, et le même comportement thermogravimétrique.

Toutes les investigations décrites ci-dessus, ont été conduites à partir du diborate de lithium préparé au laboratoire, ainsi que du diborate " pentahydraté " commercial de la British Drug Houses. Aucune différence n'a été constatée.

Le système binaire H_2O - $2B_2O_3.Li_2O$

Au cours d'une étude antérieure (4), deux hydrates avaient été signalés : un tétrahydrate (2-1-4) en équilibre avec les solutions saturées depuis la température de l'eutexie glace-sel, jusqu'à 150°C, et un trihydrate (2-1-3), participant aux équilibres liquide-solide entre 150 et 260°C. A cette dernière température, il donne lieu à une réaction péritectique qui conduit à la formation du sel anhydre. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus à 100°C. Aussi le binaire a t-il été réexaminé.

Les équilibres liquide-solide obtenus au cours de ce travail sont présentés sur la figure (6). Les graphiques calorimétriques ont contribué à préciser la nature des invariants. La solubilité sous pression a confirmé les résultats. Le tableau III groupe les valeurs obtenues.

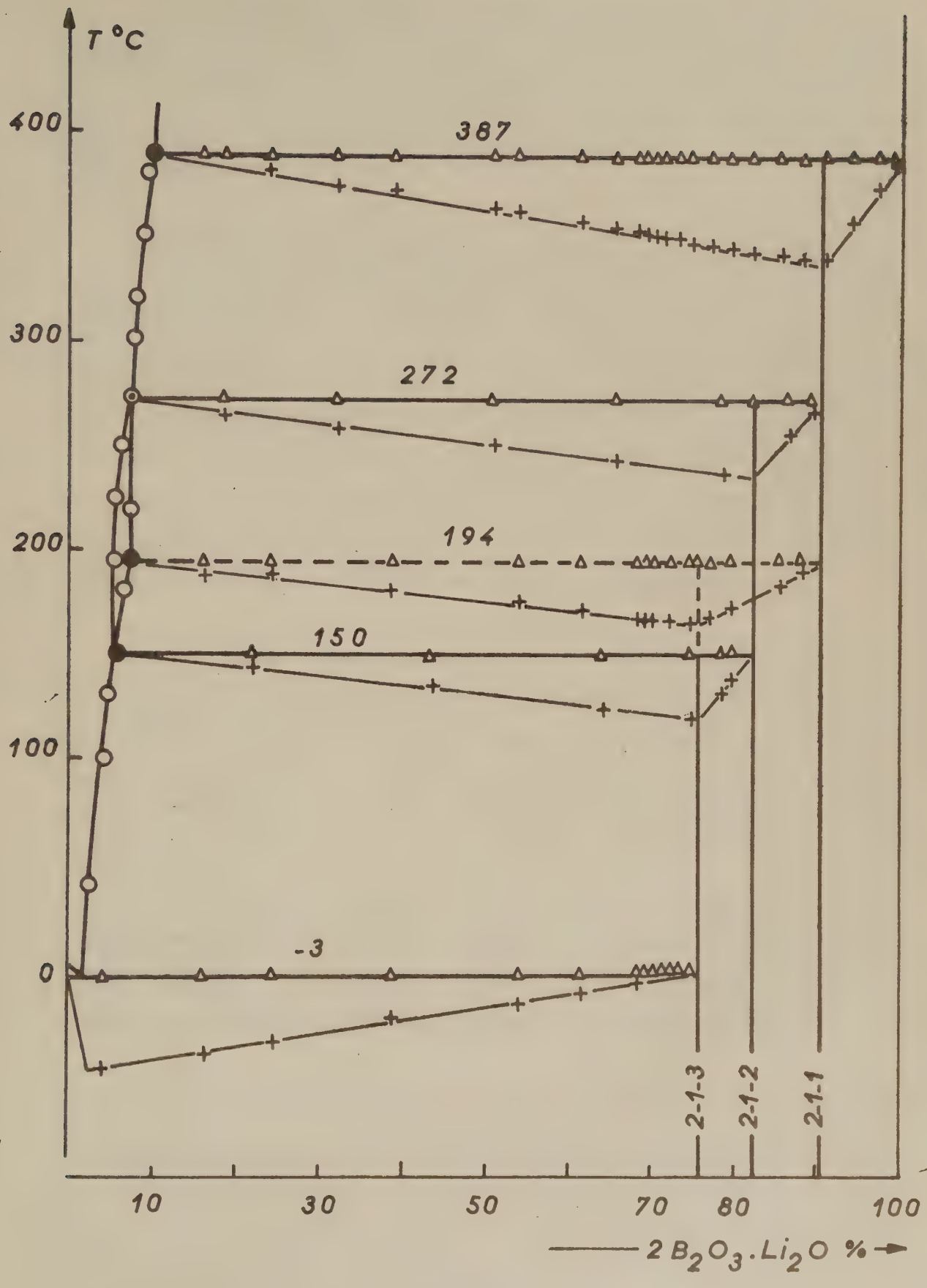
T °C
400
300
200
100
0
387
272
194
150
-3
2-1-3
2-1-2
2-1-1
10
30
50
70
80
100
2 B2O3 . Li2O %

fig. 6

Les domaines stables sont ceux du trihydrate (de - 3 à 150°C) du dihydrate (de 150 à 272°C), du monohydrate (de 272 à 387°C) enfin du sel anhydre (au dessus de 387°C). Des équilibres métastables apparaissent et dépendent du produit de départ, ou des conditions expérimentales.

Le diborate trihydraté (2-1-3) est en équilibre avec les solutions saturées entre - 3 (température de l'eutexie glace-sel) et 150°C. C'est cet hydrate qui est en présence de la solution à la température ordinaire. A 150°C une réaction de transition donne naissance au dihydrate. Cependant le trihydrate peut se maintenir au delà de cette température et donne une péritexie métastable qui fait apparaître le monohydrate à 194°C. La transition stable : (2-1-3) $\rightleftarrows$ (2-1-2) s'observe plus facilement en présence de volume mort. Déjà signalée, elle a été interprétée comme la transition entre tétra et le trihydrate.

Le diborate dihydraté (2-1-2) participe aux équilibres liquide-solide de 150 à 272°C. A cette dernière température il donne le monohydrate et une solution à 7,50°/$_{o}$ en $2B_2O_3.Li_2O$. Ce domaine d'existence déjà signalé avait été attribué au diborate trihydraté et la péritexie à 272°C interprétée comme la transition entre le trihydrate et l'anhydre.

Le diborate monohydraté (2-1-1) peut être issu soit de la péritexie métastable à 194°C, soit de la péritexie stable à 272°C. Il présente un large domaine d'existence entre 194 et 387°C, température à laquelle il donne le sel anhydre et une solution à 10°/$_{o}$ en diborate anhydre.

Pour lever toute ambiguité, des mesures d'analyse thermique ont été réalisées sur le diborate "pentahydraté" commercial, sur les phases obtenues à 30 et 100°C dans les systèmes ternaires H_2O - LiCl - $2B_2O_3.Li_2O$ et H_2O - B_2O_3 - Li_2O, et aussi sur des mélanges eau-diborate trihydraté recuits à basse température. Tous les essais ont conduit aux mêmes résultats : dans le cas d'un volume mort très petit le trihydrate donne préférentiellement les transitions à 194 et 387°C.

Le dihydrate, préparé vers 200°C en tube scellé à partir de diborate humide, ou isolé à 100°C dans le système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O, montre deux phénomènes à 272 et 387°C. En présence d'un volume mort important, trois paliers apparaissent à 150, 272 et 387°C.

L'analyse thermogravimétrique confirme les résultats; le diborate trihydraté humide offre un départ d'eau dès la température ordinaire et l'apparition d'un palier entre 50 et 180°C, pour la composition $3H_2O$. Au delà, la déshydratation conduit au composé anhydre. Le diborate dihydraté présente deux paliers, le premier de 50 à 220°C, le second de 250 à 350°C.

Les trois hydrates du diborate ont été caractérisés par leur diagramme de poudre. L'obtention des deux premiers, à 3 et 2 molécules d'eau, a été aisée. La cristallisation du monohydrate à nécessité de longs recuits en tube scellé, au delà de 300°C.

Le monoborate de lithium

Le monoborate à 16 molécules d'eau a été signalé par Le Chatelier en 1897 (53). Les cristaux décrits par Ternier (58) auraient une fusion congruente à 47°C (53) (59). Selon Reischle (60) un départ facile de 14 molécules d'eau se produirait dès 110°C (12 molécules seulement d'après Menzel)(61).

Une étude détaillée du système binaire H_2O - B_2O_3.Li_2O a été entreprise par Bouaziz (4). Trois hydrates apparaissent, ce sont le 16, le 4 et le $1H_2O$, et trois transitions ont été déterminées :

à 40°C 1-1-16 $\rightleftarrows$ 1-1-4 + liq à 7,60°/$_o$

à 150°C 1-1-4 $\rightleftarrows$ 1-1-1 + liq à 8,75°/$_o$

à 240°C 1-1-1 $\rightleftarrows$ 1-1-0 + liq à 3,00°/$_o$

L'examen du système binaire repris dans ce travail a conduit au diagramme représenté par la figure (7). Les résultats confirment

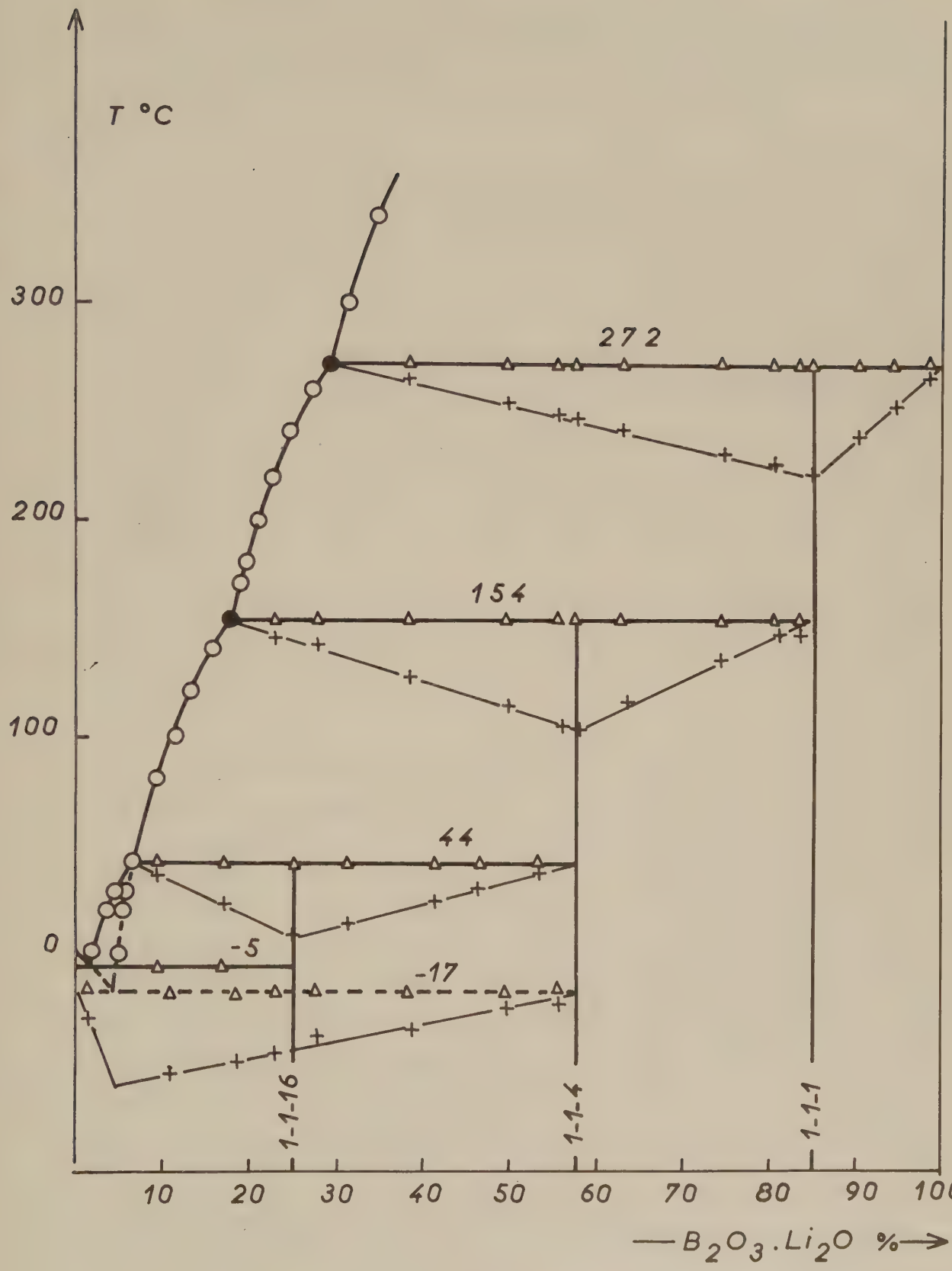
T °C
300
200
100
0
272
154
44
-5
-17
1-1-16
1-1-4
1-1-1
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
— $B_2O_3.Li_2O$ % →

fig. 7

grosso modo ceux obtenus par Bouaziz.

Le monoborate à seize molécules est la phase stable de - 5°C (température de l'eutexie glace-sel) jusqu'à 44°C où il donne le tétrahydrate et une solution à 6,50°/₀ en sel anhydre.

Le tétrahydrate est la phase stable entre 44°C et 154°C où il se décompose en donnant le monohydrate et une solution à 17,50°/₀. Le monoborate tétrahydraté se maintient à l'état métastable aux basses températures. Les mélanges, présentent alors une eutexie métastable à - 17°C qui se manifeste toujours malgré les recuits. L'étude de l'isotherme 30°C du système ternaire (figure 5) avait déjà montré qu'un ensemencement était nécessaire pour passer des équilibres du tétrahydrate à ceux impliquant l'hydrate à $16H_2O$. C'est le spectre aux rayons X du $4H_2O$ qui figure au fichier sous l'étiquette du $16H_2O$.

Le monohydrate est en équilibre avec les solutions saturées de 154 à 272°C où une transition donne le sel anhydre et une solution à 29,0°/₀ en sel anhydre.

Ces résultats sont confirmés par la mesure des solubilités. Le tableau IV présente les résultats. Au cours d'une étude précédente, la solubilité du monoborate de lithium restait petite, mais augmentait un peu avec la température; elle diminuait ensuite au dessus de 80°C. Un tel comportement n'a pas été observé : si la solubilité du monoborate est relativement faible (par rapport aux autres monoborates alcalins), elle devient cependant notable aux hautes températures. A 240°C elle est de 24,75°/₀ en sel anhydre; les précédentes mesures donnaient 3°/₀ . On peut voir ainsi l'intervention d'un volume mort important, qui a été examiné précédemment, et la solubilisation difficile des produits amorphes. Les solubilités obtenues ici l'ont été à partir de produits cristallisés en tubes scellés et non simplement déshydratés.

L'analyse thermogravimétrique du monoborate de lithium à $16H_2O$ donne un départ d'eau rapide dès 40°C qui conduit nettement

au tétrahydrate. Au delà de 140°C, la déshydratation ne montre pas de palier intermédiaire. Par contre, si l'on opère à partir du tétrahydrate (" reste" de l'isotherme, ou bien phase obtenue en tube scellé) deux paliers se manifestent : l'un pour le tétrahydrate (jusqu'à 140°C) l'autre pour le monohydrate (de 160 à 250°C). Le produit n'est totalement déshydraté qu'aux environs de 360°C.

Les diagrammes de poudres de ces trois espèces ont été obtenus. Celui du 1-1-16 est entièrement nouveau; celui du 1-1-4 avait déjà été décrit mais attribué à tort au 1-1-16; celui du monohydrate lui aussi, avait fait l'objet d'une attribution erronée.

Le pentaborate dibasique

C'est la première fois que ce sel de lithium se manifeste à l'état hydraté dans le système ternaire. La méthode des "restes" a permis de préciser la nature de la phase solide. Remarquons qu'un tel composé à l'état anhydre s'est manifesté dans le système binaire B_2O_3 - Li_2O (62).

L'heptahydrate est à solubilité nettement non congruente à 100°C et ne participe pas aux équilibres liquide-solide de l'isotherme 30°C. Les mélanges eau-heptahydrate présentent une rapide évolution dans la composition de la phase solide en équilibre avec les solutions et aboutit au diborate trihydraté. Lorsque l'heptahydrate est préparé avec des solutions plus riches en acide borique que la composition théorique, puis séché fortement, et soumis à l'A.T.D., il présente des accidents endothermiques qui rapprochent les résultats obtenus de ceux de l'ezcurrite. Cependant, des recuits en tube scellé conduisent toujours au diborate tri ou dihydraté.

Soumis à l'analyse thermogravimétrique, le pentaborate dibasique heptahydraté commence à se déshydrater à 120°C et marque un arrêt à 160°C pour la composition $5H_2O$. Puis un second départ s'éffectue

à partir de 220°C et conduit au composé anhydre. Des essais pour obtenir le diagramme X du pentaborate dibasique pentahydraté (équivalent au sel d'Auger $5B_2O_3.2Na_2O.5H_2O$) se sont révélés inéfficaces.

Le monoborate dibasique monohydraté (1-2-1)

Un composé analogue à celui qui a été mis en évidence dans le système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O, s'est manifesté dans celui du lithium. C'est une phase complètement métastable qui se raccorde au monoborate monohydraté et à la lithine anhydre. Il semble qu'une relation existe entre le monoborate monohydraté et le monoborate dibasique à une molécule d'eau, dans le cas du lithium comme dans celui du sodium.

Soumis à l'analyse thermogravimétrique, le sel présente le départ d'une molécule d'eau aux environs de 200°C. Un autre type d'hydrate a été mis en évidence dans les systèmes B_2O_3 - Na_2O - H_2O et B_2O_3 - K_2O - H_2O : il s'agit du monoborate dibasique pentahydraté. Ce nouvel hydrate est obtenu à 45°C par destruction des équilibres métastables du monoborate monohydraté. J'ai essayé de recréer les mêmes conditions à 30°C avec le lithium. La cristallisation des monoborates de lithium, beaucoup plus stables, n'a pas permis de faire apparaître d'hydrate supérieur du monoborate dibasique.

CHAPITRE III

LES BORATES HYDRATES DE SODIUM

LE SYSTEME TERNAIRE B_2O_3 - Na_2O - H_2O

Le système ternaire anhydride borique - oxyde de sodium - eau, est, dans le cadre des borates, l'un des mieux étudiés. Les isothermes 0 (6), 30 (5), 45 (7), 60 (8) et 90°C (9) étudiées par Dukelski (5) et l'école de Sborgi, ont montré l'existence des borates hydratés suivants : un monoborate dibasique monohydraté $B_2O_3.2Na_2O.H_2O$, trois monoborates à 8,4 et 1 molécules d'eau, deux diborates, à 10 molécules d'eau (Borax) et 5 molécules d'eau (Tincalconite) et enfin un pentaborate $5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$ (Sborgite). Une étude de l'isotherme 100°C (10) a mis en évidence, trois autres phases : le pentaborate dibasique heptahydraté (Ezcurrite), le diborate tétrahydraté (Kernite), le monoborate à deux molécules d'eau.

A la suite de ce dernier travail, un réexamen complet du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O a été effectué aux Etats-Unis par N.P.Nies de l'U.S.Borax (16) et de manière concomitante au laboratoire de Chimie Minérale des Sels par Kocher et Lahlou (13) (14) (15). De nouvelles phases se sont manifestées : l'ennéaborate dibasique à 11 molécules d'eau (9-2-11) au dessus de 66°C (16) (15), le monoborate dibasique pentahydraté (13) entre 10 et 60°C, le monoborate dodécahydraté (15) au dessous de 0°C, et un triborate tétrahydraté (3-1-4) qui apparait à 100°C (15), mais ne se manifeste pas à 94°C (16). Ce dernier sel vient d'être signalé dans la nature (Ameghinite). Par ailleurs, le monoborate dihydraté mentionné dans des études antérieures (4) n'apparait dans aucun équilibre stable du système ternaire, du moins en

dessous de 100°C; le pentaborate à $10H_2O$ et le diborate pentahydraté sont des phases métastables.

La principale divergence entre ces deux derniers travaux concerne les pentaborates dibasiques heptahydraté (Ezcurrite) et pentahydraté (Naisinite). D'après Lahlou (15), l'Ezcurrite est la phase stable à 100°C. Selon Nies (16) les deux composés participent à des équilibres liquide-solides stables le 5-2-5 dans la zone plus riche en oxyde de sodium, le 5-2-7 dans la région plus riche en anhydride borique. Cette représentation se trouve en opposition avec la loi des phases : en effet l'Ezcurrite (5-2-7) et la Naisinite (5-2-5) auraient alors des domaines biphasés dont les conodales se superposeraient. Cette région du diagramme méritait donc d'être étudiée à nouveau; c'est pourquoi j'ai entrepris l'examen de l'isotherme 100°C que j'ai étendu aux régions alcalines, pour vérifier si l'absence du monoborate dihydraté résultait de la destruction d'équilibres métastables.

L'isotherme 100°C

Le tableau (VI) groupe les résultats obtenus; les compositions sont indiquées en pourcentage pondéral. La figure (8) représente cette isotherme.

Cette figure donne un bel exemple de la multiplicité des équilibres susceptibles de se former. Telle qu'elle apparaît, dans l'état actuel des investigations; elle comporte de nombreuses branches métastables et relève de séries différentes d'équilibres spontanés.

Les résultats obtenus confirment les données récentes (15) (16). Seuls les équilibres dûs aux pentaborates dibasiques conduisent à une interprétation nouvelle.

Le premier tracé, ou suite d'équilibres, comporte trois branches qui sont celles de l'acide borique (AB), du pentaborate décahydraté

(BC) et du diborate pentahydraté (CD). La position de l'invariant isotherme C a été difficile à préciser car les solutions fortement concentrées dans cette région se prennent en masse au bout de quelques heures, et passent ainsi à des équilibres plus stables.

Le second tracé, remplace le premier. Tous les équilibres antérieurs se révèlent complètement métastables. Il n'a été observé d'équilibres entre ces deux manifestations de l'isotherme 100°C, qu'aux extrémités (points E et I').

Après la branche AE qui concerne l'acide borique, c'est l'ennéaborate dibasique à 11 molécules d'eau qui participe aux équilibres liquide-solide le long de la courbe EG. Ce résultat est identique à celui déjà obtenu (15) (16). Cependant la phase stable, en présence du 9-2-11 à l'invariant isotherme G est le pentaborate dibasique à 5 molécules d'eau et non l'Ezcurrite comme il avait été proposé.

Une partie de la courbe EG se révèle métastable et fait place au triborate tétrahydraté le long de FH. Ce composé, signalé comme espèce minérale et retrouvé dans le système ternaire (15), n'avait pas été mis en évidence dans le travail de Nies. La différence de température des investigations (94 et 100°C) et la faible ampleur du domaine du triborate tétrahydraté, permet d'expliquer cette divergence.

Le long de la courbe HI, c'est la Naisinite ou pentaborate dibasique pentahydraté qui se manifeste à l'état stable. Un examen des restes aux rayons X, et l'application de la méthode des "restes" ne laissent aucun doute, infirmant ainsi les résultats anciens (15) (10).

Le diborate tétrahydraté (Kernite) fait suite au 5-2-5 le long de IJ. Les solutions légèrement insaturées en Tincalconite laissent précipiter la phase stable au bout d'une dizaine de jours d'agitation. Un ensemencement, par des germes, réduit considérablement ce temps et 24 heures suffisent à l'établissement de l'équilibre. La Kernite peut se

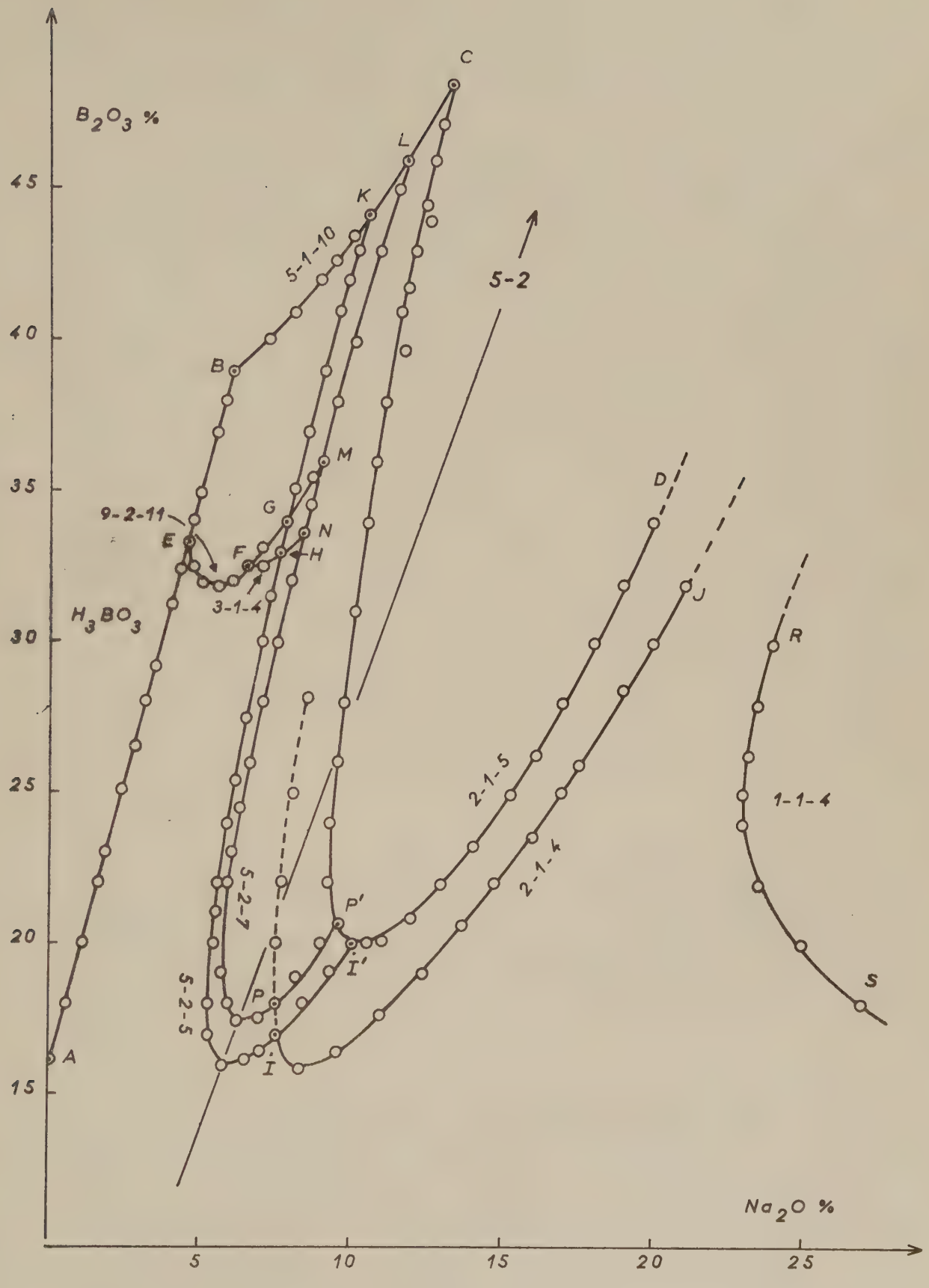
B_2O_3 %
45
40
35
30
25
20
15
A
B
C
K
L
M
G
N
H
F
E
9-2-11
3-1-4
5-1-10
5-2
5-2-7
5-2-5
P
P'
I
I'
2-1-5
2-1-4
D
J
R
1-1-4
S
H_3BO_3
Na_2O %
5
10
15
20
25

fig. 8

maintenir à l'état métastable dans des zones plus riches en acide borique que sa composition théorique, mais très rapidement ces solutions donnent le pentaborate dibasique pentahydraté.

Entre ces deux tracés, l'un métastable, l'autre stable (jusqu'à nouvel ordre), une autre manifestation de l'isotherme se produit. Elle comporte une seule branche : l'Ezcurrite qui se dépose le long de LP'. Les invariants isothermes L (5-1-10 + 5-2-7), M (9-2-11 + 5-2-7), N (3-1-4 + 5-2-7) et P' (5-2-7 + 2-2-5) sont obtenus lorsque l'on ajoute l'Ezcurrite aux solutions en équilibres avec les diverses phases solides. Ces équilibres sont tous métastables et 2 ou 3 jours d'agitation suffisent à les détruire. Les valeurs de solubilité sont très rapprochées et seuls les examens radiocristallographiques permettent de caractériser la phase solide. L'Ezcurrite qui est stable à 80°C est donc remplacée complètement par la Naisinite à 100°C, contrairement à ce qui avait été proposé (10) (15) (16). Le rapprochement des courbes de solubilité vers la composition 5,5°/₀ en Na_2O et 22°/₀ en B_2O_3 semble avoir conduit certains auteurs, à considérer l'existence d'un invariant isotherme (5-2-7 + 5-2-5) qui, s'il était admis à cet emplacement, ne serait pas compatible avec la loi des phases.

Les deux tracés (stable et métastable) n'ont pu être établis au delà de D et J. La viscosité de la solution, et la difficulté du prélèvement ont fortement gêné les expériences. De plus dans toute cette région la solution est incristallisable en dépit des ensemencements et des recuits.

Les équilibres liquide-solide se manifestent à nouveau au delà de R avec l'apparition du monoborate tétrahydraté. Les zones plus riches en Na_2O montrent la présence de quatre branches. (Les résultats concernant cette partie de l'isotherme seront traités plus loin). L'addition d'acide borique au monoborate à $4H_2O$ conduit, du côté de R, aux solutions visqueuses rencontrées vers D et J. On peut se demander, si dans cette zone se manifeste le diborate dihydraté;

ou bien si ce domaine correspond à un nouveau type de borate alcalin, par exemple le triborate dibasique, qui refuserait de cristalliser spontanément. Des germes répondent à ces deux possibilités ont été utilisés sans succès.

LES SYSTEMES EAU-BORATES DE SODIUM

Tout comme le système ternaire, les binaires eau-borates de sodium ont été largement étudiés. Mais depuis ces travaux des résultats nouveaux sont intervenus. Un pentaborate tétrahydraté a été isolé. L existence du monoborate dihydraté qui se manifestait à la fois dans les systèmes binaire et ternaire, a été mise en doute. La Naisinite, stable à 100°C, a remis en cause l'interprétation du système H_2O - $5B_2O_3.2Na_2O$. De nouveaux borates, tels que l'ennéaborate dibasique à 11 molécules d'eau et le triborate tétrahydraté ont fait leur apparition. Il y avait donc intérêt à reprendre l'examen des systèmes, afin d'expliquer les résultats contradictoires, et d'essayer de mettre en évidence les hydrates inférieurs de borates qui n'avaient pas encore fait l'objet d'études.

Le pentaborate de sodium

Quatre hydrates du pentaborate sont connus : trois d'entre eux se manifestent dans le système binaire eau-pentaborate (65), récemment un nouvel hydrate a été signalé (16) : le tétrahydrate.

La "Sborgite" $5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$ est un minerai qui accompagne le Borax à Larderello (66). Il a été identifié par Bolley en 1848 (67). Rollet et Peng (69) indiquent que ce décahydrate est en équilibre avec les solutions saturées entre - 1,7°C, température de l'eutexie glace-sel, et 105°C température où il se décompose. Sa solubilité ne serait congruente qu'au dessus de + 2°C selon Blasdale et Slansky (68). Deux études récentes (15) (16) ont confirmé cette non congruence aux basses températures.

Le dihydrate $5B_2O_3.Na_2O.2H_2O$ est issu de la réaction de transition du décahydrate à 105°C. Il avait été identifié par Rollet et Peng (69) (70) dans le ternaire H_2O - NaCl - $Na\,B_5O_8$. L'étude sous pression du binaire confirme l'existence du dihydrate qui participe aux équilibres liquide-solide jusqu'à la température de 225°C où une nouvelle péritexie se manifeste avec formation d'un monohydrate. Ce dernier à 320°C cède la place à un produit anhydre mais amorphe.

Récemment, ces résultats ont été remis en cause (16). Un nouvel hydrate $5B_2O_3.Na_2O.4H_2O$ était mis en évidence, à la suite d'une déshydratation à 120°C pendant 24 heures.

Un réexamen du système binaire H_2O - $5B_2O_3.Na_2O$ s'imposait. Les nouveaux équilibres liquide-solide obtenus au dessus de 100°C, au cours de ce travail sont présentés sur la figure (9). Les graphiques traduisant l'étude calorimétrique des invariants ont permis de préciser la nature des équilibres, ils n'ont pas été portés sur la figure afin de ne pas surcharger le diagramme.

Les domaines stables sont celui du décahydrate $5B_2O_3.Na_2O.10H_2O$, puis successivement ceux du tétrahydrate (de 106 à 225°C), du dihydrate (de 225 à 308°C), du monohydrate de (308 à 350°C), enfin celui du sel anhydre. Des équilibres métastables apparaissent aussi.

Le pentaborate décahydraté est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 106°C, température à laquelle une réaction de transition donne naissance au tétrahydrate; mais il peut se maintenir au delà de cette température et donner une péritexie métastable qui fait apparaître le dihydrate à 117°C. Ce dernier phénomène avait déjà été entrevu (4). Les différents mélanges obtenus par une déshydratation rapide mais partielle du décahydrate et soumis ensuite à l'A T D, présentent trois paliers de transition :

à 117°C	5-1-10	$\rightleftarrows$	5-1-2 + liq à 63°/$_o$
à 308°C	5-1-2	$\rightleftarrows$	5-1-1 + liq à 79°/$_o$

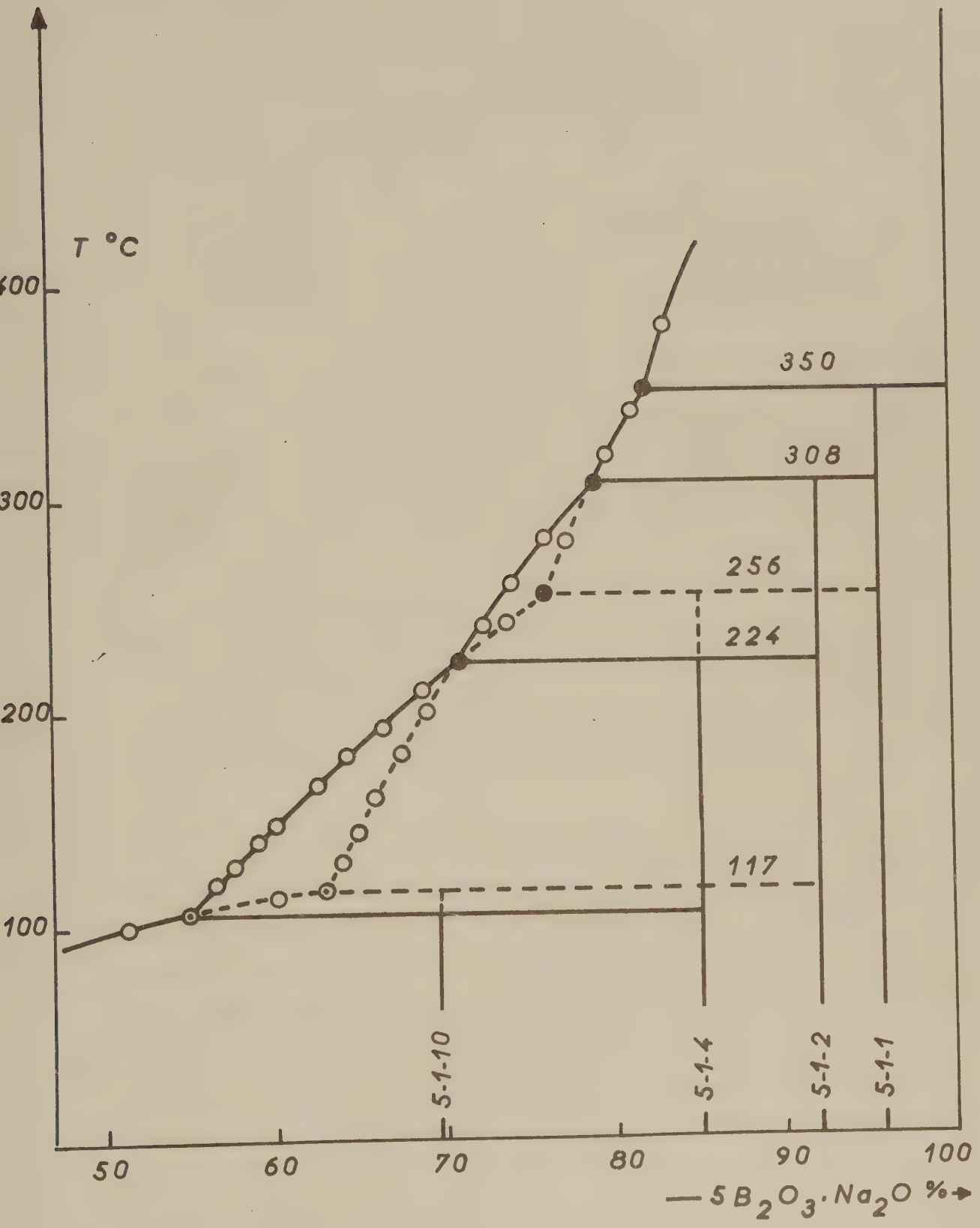
T °C
400
300
200
100
350
308
256
224
117
5-1-10
5-1-4
5-1-2
5-1-1
50
60
70
80
90
100
— 5B2O3·Na2O %→

fig. 9

à 350°C 5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0 + liq à 82°/$_o$

Les mélanges recuits en tube scellé à 150°C, ou déshydratés progressivement à l'air libre (16), présentent, eux aussi, trois paliers successifs, mais à 106, 256 et 350°C; ils correspondent respectivement aux transitions :

à 106°C 5-1-10 $\rightleftarrows$ 5-1-4 + liq à 55°/$_o$
à 256°C 5-1-4 $\rightleftarrows$ 5-1-1 + liq à 76°/$_o$
à 350°C 5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0 + liq à 82°/$_o$

La transition stable à 225°C entre tétra et dihydrate n'a été observée en A T D qu'en présence de volume mort. Le tétrahydrate tend à se maintenir dans un état métastable jusqu'à 256°C, sa décomposition péritectique donnant directement le monohydrate.

Les résultats obtenus ont été complétés et confirmés par les mesures de solubilité effectuées sous pression à partir des différents hydrates soigneusement identifiés et cristallisés au préalable afin d'éviter la formation de produits amorphes qui se solubilisent difficilement. Les résultats de ces mesures figurent au tableau VII .

L'analyse thermogravimétrique permet également de constater la différence de comportement des divers pentaborates de sodium. Le décahydrate se déshydrate d'une façon continue . Par contre, si l'on opère à partir du pentaborate décahydraté, recuit en tube scellé à 100°C, la courbe présente trois paliers intermédiaires pour les compositions 4, 2 et 1 H_2O. Ces résultats sont encore plus nets si l'on part du pentaborate tétrahydraté. En dépit de cette différence de comportement, le décahydrate donne toujours le même spectre radiocristallographique.

L'étude des diagrammes de poudre montre que le spectrogramme X proposé pour le pentaborate dihydraté est en réalité celui du tétrahydrate. Les clichés de diffraction aux rayons X du pentaborate di et monohydraté ont nécessité de longs recuits en tubes scellés.

Ces résultats confirment donc l'existence de quatre hydrates du pentaborate : le déca, le tétra, le di et le monohydrate; un seul, le décahydrate, intervient dans les équilibres liquide-solide du système ternaire au dessous de 100°C. Tous les "ensembles" ternaires préparés à partir du tétrahydrate ont conduit soit à la Sborgite, soit à la précipitation de l'ennéaborate dibasique à $11H_2O$.

Le diborate de sodium

C'est un des borates les mieux connus. Il existe sous la forme de trois hydrates à 10, à 5 et à $4H_2O$, présents dans la nature.

Le Borax ou Tincal $2B_2O_3.Na_2O.10H_2O$, cristallise en donnant des prismes monocliniques. Christ et Morimoto (71) mettent en évidence un anion $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ ou deux molécules d'eau sont retenues dans l'édifice sous forme de groupements hydroxylés (72) (73). Le décahydrate est en équilibre avec les solutions saturées de -0,45°C (eutexie glace-sel) jusqu'à 60,8°C; à cette température une péritexie conduit au pentahydrate (68).

La Tincalconite $2B_2O_3.Na_2O.5H_2O$ est une espèce métastable à toutes les températures. Cependant Benrath (74) a pu étudier la solubilité de cet hydrate jusqu'à 140°C où il donne lieu à une fusion congruente. La Tincalconite a fait l'objet de nombreuses publications (68), (75) à (77).

La Kernite ou Rasorite $2B_2O_3.Na_2O.4H_2O$, étudiée par Menzel (80 à 82), constitue la phase solide stable issue d'une réaction péritectique du décahydrate qui aurait lieu à 58,5°C mais n'a jamais été observée directement. Cette espèce apparait difficilement dans les solutions chaudes de Borax, et n'a été découverte qu'en 1925 (78) et (79). Cependant elle peut apparaître spontanément à 100°C après une longue agitation (10) (83). La déshydratation du Borax en Kernite semble donner lieu à une condensation des anions par élimination d'eau et formation de ponts

d'oxygène. Les anions sont alors des chaines macroioniques $[B_4O_6(OH)_2]^{2-}$. La métakernite $2B_2O_3.Na_2O.2H_2O$ se formerait lors d'une déshydratation reversible du tétrahydrate (80). Le monohydrate $2B_2O_3.Na_2O.1H_2O$ précipiterait à partir de solutions portées sous pression à des températures supérieures à 180°C (84).

Le Borax, la Kernite, la Tincalconite participent tous les trois aux équilibres du système ternaire (15) (16) (10). Cependant le système binaire eau-diborate n'a jamais fait l'objet d'études au dessus de 140°C. Il y avait donc intérêt à reprendre ce diagramme.

Les équilibres obtenus sont représentés sur la figure (10). La calorimétrie des invariants, représentée sur le diagramme a permis de préciser la nature des hydrates.

Cinq domaines stables apparaissent : décahydrate (jusqu'à 58°C), tétrahydrate (de 58 à 161°C), dihydrate (de 161 à 260°C), monohydrate (de 260 à 380°C); enfin le sel anhydre au dessus de 380°C. Un domaine entièrement métastable se manifeste entre 64 et 136°C; il concerne le pentahydrate, en relation avec les parties métastables du déca et du dihydrate.

Le Borax soumis à l'analyse thermique montre la péritexie métastable à 64°C, qui donne naissance au pentahydrate et à une solution à 18°/₀. La transition stable entre le déca et le tétrahydrate n'a pu être observée (même à partir d'un mélange des deux hydrates). Elle est extrapolée à partir des courbes de solubilité :

$$2\text{-}1\text{-}10 \rightleftarrows 2\text{-}1\text{-}4 + \text{liq à } 14°/_0 \text{ à } 58°C.$$

La Tincalconite et la Kernite, présentent quant à elles deux transitions, l'une métastable à 136°C :

$$2\text{-}1\text{-}5 \rightleftarrows 2\text{-}1\text{-}2 + \text{liq à } 56°/_0$$

l'autre stable à 161°C

$$2\text{-}1\text{-}4 \rightleftarrows 2\text{-}1\text{-}2 + \text{liq à } 58,5°/_0$$

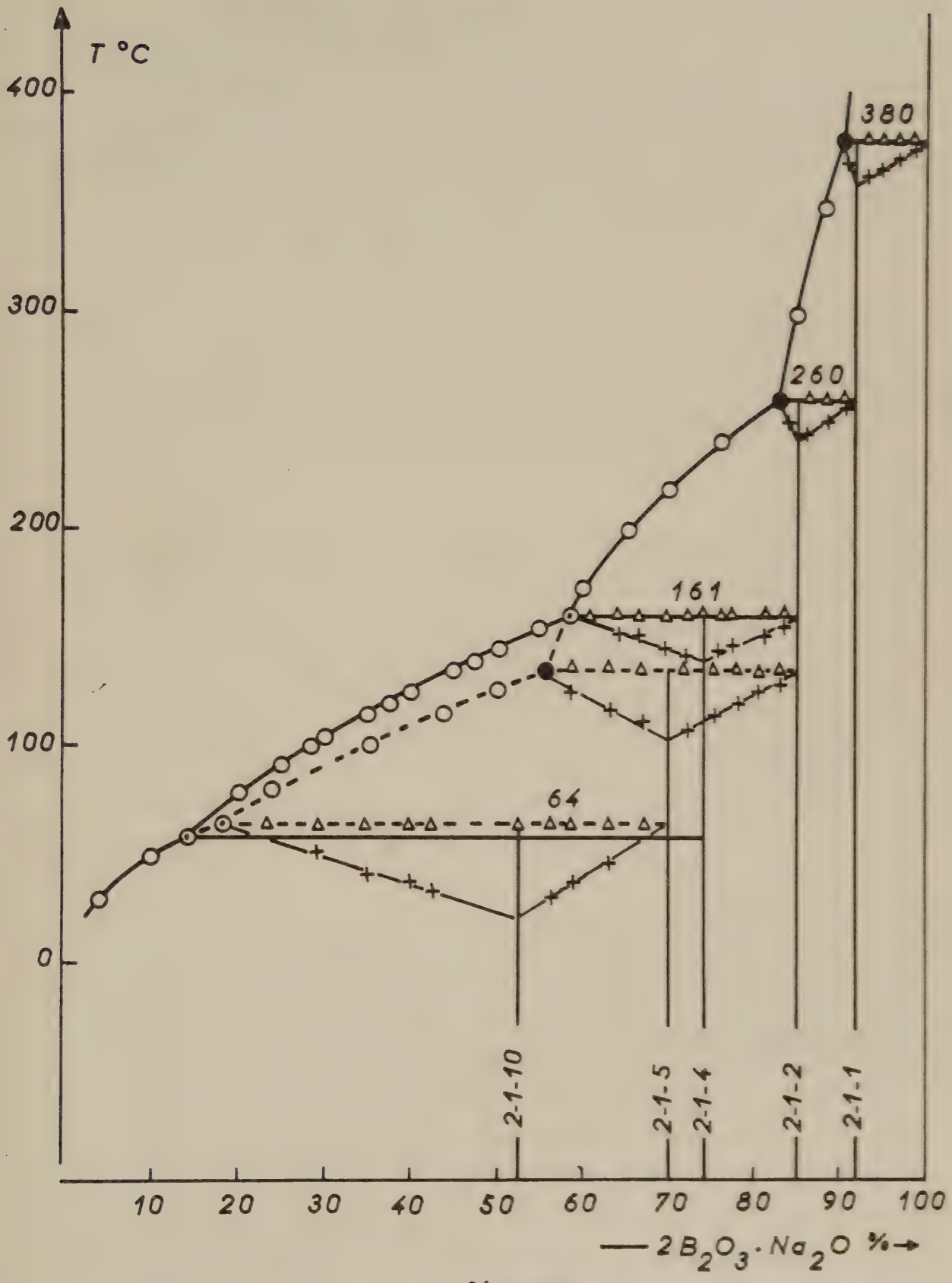
T °C
400
300
200
100
0
380
260
161
64
2-1-10
2-1-5
2-1-4
2-1-2
2-1-1
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
— 2B2O3·Na2O %→

fig.10

Les produits obtenus par déshydratation du penta ou du tétrahydrate, examinés aux rayons X, ont un caractère amorphe qui persiste malgré des recuits. Cependant les mélanges compris entre les compositions entre 83 et 91°/₀, soumis à l'analyse thermique présentent un phénomène exothermique à 240°C, suivi à 260°C d'un accident endothermique qui a pu être interprété comme la transition : 2-1-2 $\rightleftarrows$ 2-1-1 + liq à 83°/₀.

Les mélanges compris entre 90 et 100°/₀ montrent à 350°C un phénomène exothermique qui correspond à la cristallisation du monohydrate suivie à 380°C de la réaction péritectique : 2-1-1 $\rightleftarrows$ 2-1-0 + liq à 90°/₀.

La mesure des solubilités sous pression (tableau VIII) ont confirmé les résultats obtenus par analyse thermique. Les branches du déca, tétra et pentahydrate ont été aisément obtenues ; celle du dihydrate a nécessité un recuit préalable des phases solides qui ont servi à préparer les mélanges, celle du monohydrate a été la plus difficile à obtenir, les solutions concentrées visqueuses gênent la décantation et la filtration. Des résultats plus cohérents ont été obtenus en partant du diborate anhydre cristallisé.

L'analyse thermogravimétrique confirme les résultats obtenus. Le Borax montre un départ de cinq molécules d'eau dès 50°C qui conduit au pentahydrate. Dès 120°C, un autre départ de cinq molécules donne le produit anhydre. La Tincalconite, présente un palier jusqu'à 120°C, puis un départ rapide de trois molécules d'eau. Dès 160°C, la déshydratation conduit au diborate anhydre. La Kernite se déshydrate elle aussi entre 120 et 130°C mais conduit à un petit palier pour une composition voisine de deux molécules d'eau. Des essais thermogravimétriques, sur des mélanges de composition 2 et 1 H_2O, se sont tous traduit par des déshydratations continues montrant le caractère amorphe des phases solides.

Le déca, le penta et le tétrahydrate sont aisément identifiés aux rayons X. Le dihydrate, recuit longuement présente un spectrogramme nouveau, mais le caractère partiellement amorphe de la phase solide se traduit par le peu de netteté des raies. Quant au monohydrate, tous les essais se sont révélés inéfficaces.

Le monoborate de sodium

Le système binaire eau-monoborate de sodium a déjà été étudié sous pression (4). Quatre hydrates à huit, quatre, deux et une molécules d'eau ont pu être identifiés.

L'octohydrate $B_2O_3.Na_2O.8H_2O$ cristallise en longues baguettes tricliniques (85). La structure montre des groupements tétraédriques $[B(OH)_4]^-$ et des ions Na^+ octocoordinés (86). Le sel est en équilibre avec les solutions aqueuses saturées jusqu'à la péritexie de 54°C où il conduit à l'hydrate suivant.

Le tétrahydrate $B_2O_3.Na_2O.4H_2O$ est déposé par les solutions aqueuses (87) sous la forme d'aiguilles ou de tablettes tricliniques (88) (89); il se décompose à 105°C pour donner l'hydrate à deux molécules d'eau (90).

Le dihydrate $2B_2O_3.Na_2O.2H_2O$ est signalé sur l'isotherme 100°C du système ternaire. Son domaine est relativement étroit. Dans le binaire (4) il donne une réaction péritectique à 155°C pour former le composé à une molécule d'eau.

Le monohydrate $B_2O_3.Na_2O.H_2O$ constitue la phase solide des solutions saturées dans plusieurs isothermes du système ternaire à 45(7), 60(8); 90(9) et 100°C (10). Cette espèce a été signalée aussi par Menzel et Schulz (87). Elle donne à 260°C le sel anhydre (4).

Une récente étude aux basses températures du système ternaire (15) a montré la cristallisation d'un dodécahydrate, stable entre -3°C, température de l'eutexie glace-sel, et + 11,5°C température de décomposition en octohydrate. Ce nouvel hydrate a nécessité de longs recuits à basse température pour apparaître dans le binaire H_2O - $B_2O_3.Na_2O$ et une longue agitation pour se manifester dans les isothermes au dessous de 0°C. Au delà de + 11,5°C et jusqu'à 54°C, c'est l'octohydrate qui est en équilibre avec les solutions saturées. Au cours du même travail (15), l'isotherme 100°C (15) a montré la présence de deux hydrates du monoborate : le tétra et le monohydrate, le dihydrate n'apparaissant dans aucun équilibre stable. Ces observations ont été confirmées par Nies (16).

Afin d'éclairer ces résultats contradictoires au sujet du dihydrate, j'ai repris l'étude de la région riche en oxyde de sodium sur l'isotherme 100°C, et j'ai complété l'examen du binaire H_2O - $B_2O_3.Na_2O$ par A T D. Ces deux recherches confirment totalement les travaux de Nies (16) et Lahlou (15) (14). Trois branches se manifestent sur l'isotherme 100°C, elles correspondent aux deux monoborates tétra et monohydraté, au monoborate dibasique monohydraté et à la soude anhydre. On passe directement du tétra au monohydrate, même si les ensembles étudiés sont préparés à partir des conditions décrites pour l'obtention du monoborate dihydraté. La méthode des restes associée de façon systématique à l'étude radiocristallographique et thermogravimétrique, ne laisse aucun doute quant à la nature des phases solides. (tableau IX ; figure 12).

L'étude du système binaire H_2O - $B_2O_3.Na_2O$ aboutit aux mêmes conclusions. La figure (12) présente le diagramme d'équilibre liquide solide obtenu. Le dihydrate ne se manifeste pas, quatre domaines sont délimités ; ce sont ceux de l'octohydrate (au dessous de 58°C), du tétrahydrate (de 58 à 112°C), du monohydrate (de 112 à 306°C), du sel anhydre (au dessus de 306°C).

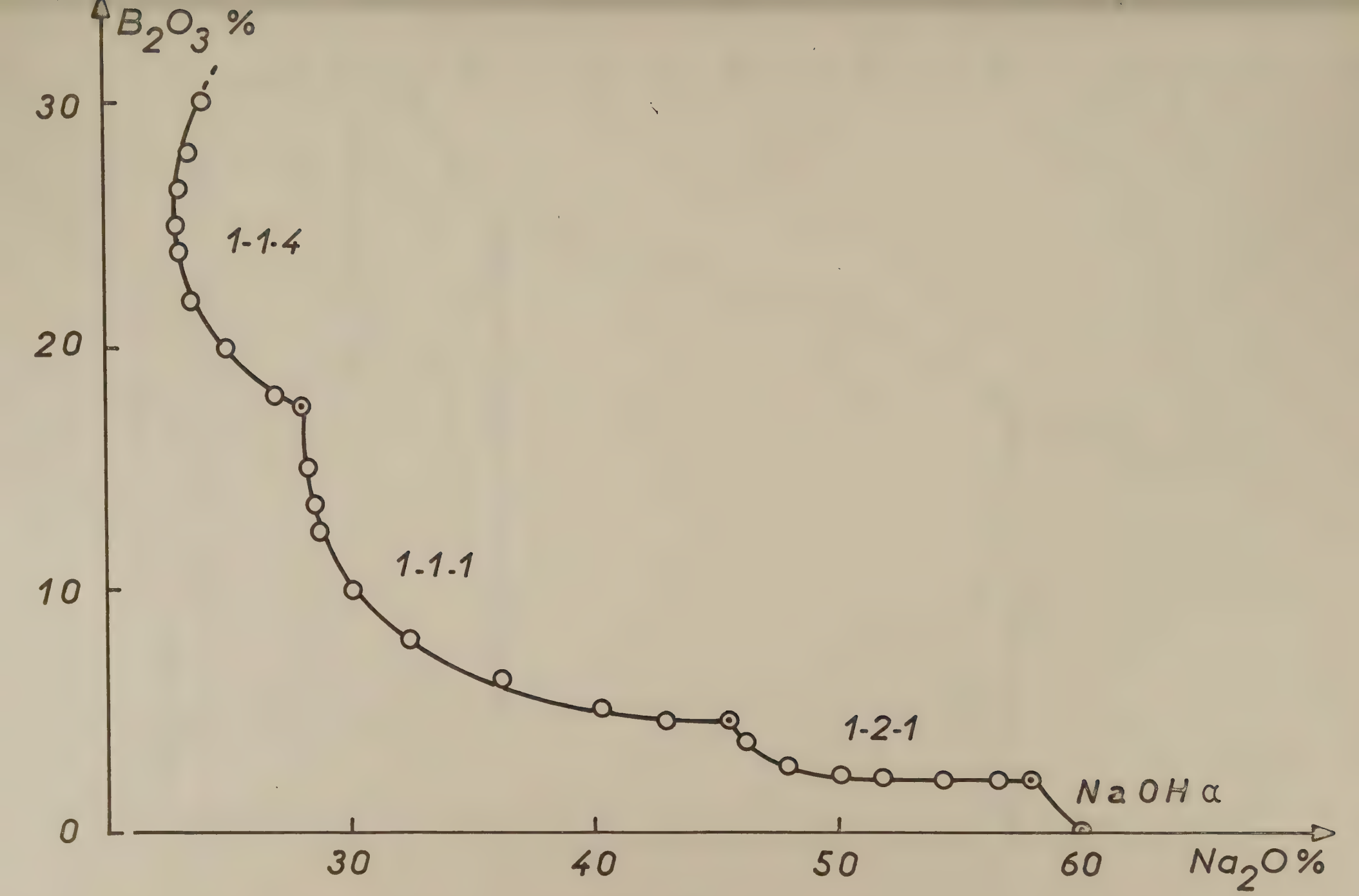

fig. 11

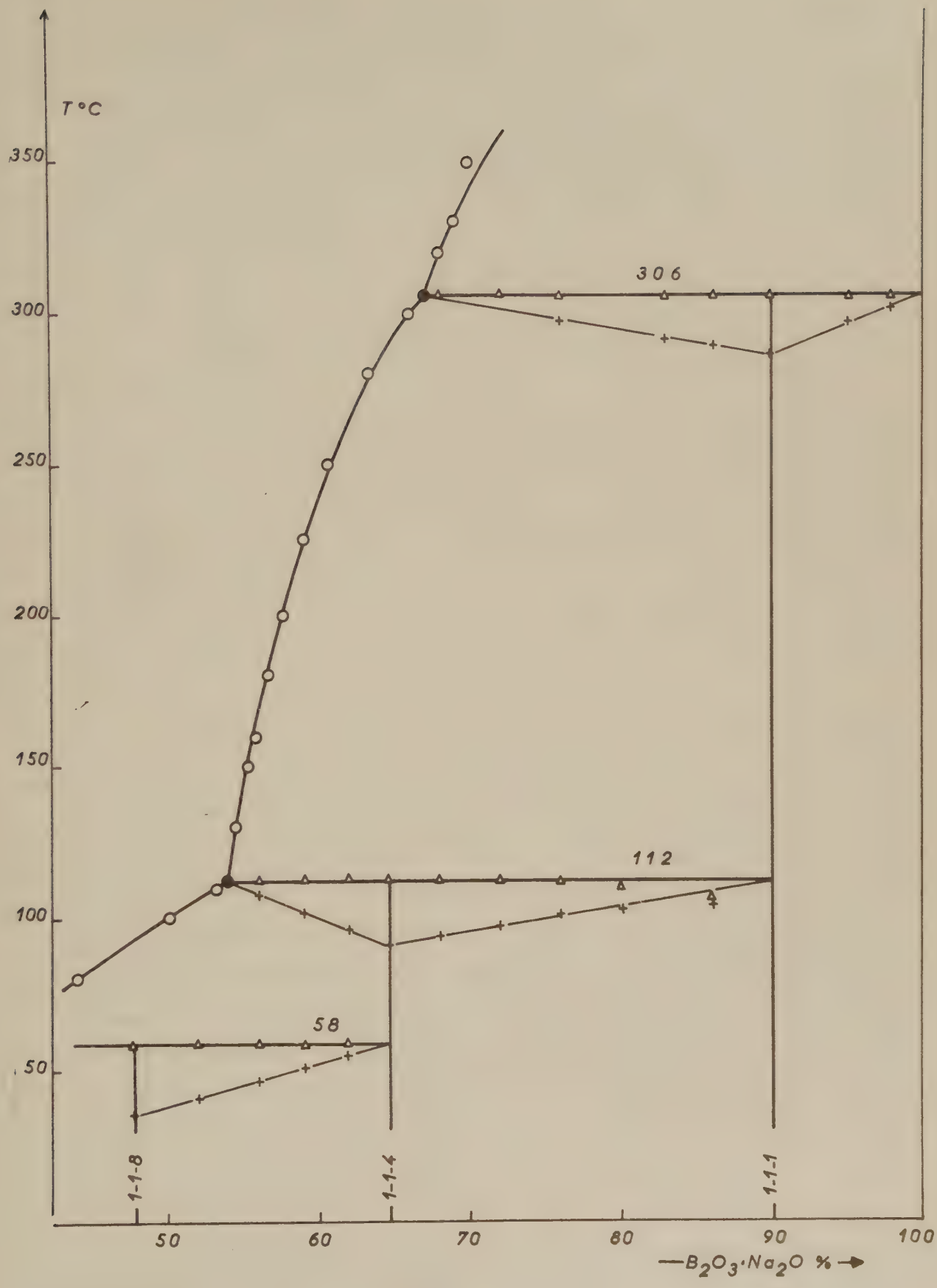
T°C
350
300
250
200
150
100
50
306
112
58
1-1-8
1-1-4
1-1-1
50
60
70
80
90
100
—B2O3·Na2O %→

fig.12

L'octohydrate $B_2O_3.Na_2O.8H_2O$ le tétrahydrate (1-1-4), le monohydrate (1-1-1) soumis à l'analyse thermique présente trois transitions respectivement à 58, 112 et 306°C. Les mélanges, obtenus par déshydratation des différents hydrates ne présentent aucun autre phénomène. La calorimétrie des invariants a permis de définir les invariants binaires :

à 58°C	1-1-8	$\rightleftarrows$	1-1-4 + liq à 38°/$_o$
à 112°C	1-1-4	$\rightleftarrows$	1-1-1 + liq à 54°/$_o$
à 306°C	1-1-1	$\rightleftarrows$	1-1-0 + liq à 67°/$_o$

La transition à 155°C, signalée précédemment (4) et interprétée comme la décomposition : 1-1-2 $\rightleftarrows$ 1-1-1 + liq à 58,2°/$_o$, ne s'est jamais manifestée dans ce travail. Celle qui se produisait à 105°C interprétée comme la réaction : 1-1-4 $\rightleftarrows$ 1-1-2 + liq à 58°/$_o$, a été retrouvée à une température légèrement supérieure (112°C); mais correspond à la décomposition péritectique : 1-1-4 $\rightleftarrows$ 1-1-1 + liq à 54°/$_o$.

Ces résultats sont confirmés par les mesures de solubilité sous pression (tableau X). Trois courbes de solubilité ont été tracées: ce sont celles du tétra, du monohydrate et du sel anhydre. Les mesures de solubilité au dessus de 90°C étaient généralement effectuées en partant du tétrahydrate préalablement déshydraté par chauffage. Mais le composé obtenu est amorphe et se dissout mal. Il se forme aussi des mélanges visqueux qui filtrent difficilement. Ce comportement est à rapprocher de celui observé sur l'isotherme 100°C pour les mélanges un peu plus riches en B_2O_3 que la composition monoborate. Afin d'éviter ce phénomène, j'ai réalisé les mesures à partir du tétra et du monohydrate préalablement cristallisés. La dissolution est alors franche et l'équilibre est rapidement atteint.

Les courbes thermogravimétriques du monoborate octohydraté, présentent un palier intermédiaire entre ceux du tétra et du monohydrate. Cet arrêt de la déshydratation, qui avait été attribué à un dihydrate, n'apparait pas sur les courbes de thermobalance du borate tétrahydraté. Seul, en effet, le monohydrate se forme entre 100 et 260°C.

Ce palier intermédiaire, hâtivement attribué au composé à deux molécules d'eau, est dû en réalité au passage à l'état liquide. La viscosité du liquide ainsi obtenu, retarde le départ de l'eau, puis vers 150°C une ébullition se produit. La déshydratation devient rapide et conduit à l'apparition du monohydrate. L'analyse thermique du tétrahydrate montre sous la pression atmosphérique, vers 150°C l'ébullition d'un liquide.

Les diagrammes de poudre des octo, tétra et monohydrate ont été aisément obtenus. L'examen aux rayons X des phases solides ayant la composition du dihydrate, a montré que l'on était en présence d'un mélange de 1-1-4 et 1-1-1. Un diagramme de poudre avait été proposé (4) pour le dihydrate. Il n'a pu être retrouvé.

Le pentaborate dibasique

Différents hydrates existent, certains correspondent à des espèces minérales naturelles.

"L'Ezcurrite" $5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$ constitue un minerai découvert récemment par Muessig et Allen (91), il accompagne le Borax et la Kernite. Suhr (92) a décrit un borate correspondant à la formule $8B_2O_3.3Na_2O.10H_2O$; il semblerait que l'on se trouve en présence d'un mélange entre Ezcurrite et pentaborate hydraté. Erd (93) mentionne aussi une espèce avec une composition chimique voisine de celle du pentaborate dibasique heptahydraté. L'étude du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O (10) a mis en évidence cette espèce chimique, et délimité son domaine.

"La Naisinite" appelée aussi sel d'Auger, $5B_2O_3.Na_2O.5H_2O$ a été préparée pour la première fois par chauffage à 120°C en tube scellé d'une solution saturée en Borax (94). Ce pentahydrate a été retrouvé dans les gisements de Larderello en Italie (94) (95) (96). L'étude de l'isotherme 150°C du système ternaire a montré qu'il participait aux équilibres liquide-solide (84).

" La Biringuccite" $5B_2O_3.Na_2O.4H_2O$ constituerait une espèce minéralogique qui accompagne le pentahydrate (93) (95) (96).

L'étude du système binaire H_2O - $5B_2O_3.2Na_2O$ par Milman et Bouaziz (97) a permis de compléter l'étude des pentaborates dibasiques hydratés, d'identifier les hydrates et de délimiter les branches de liquidus, au dessus de la température d'ébullition des solutions saturées. Cinq branches stables sont apparues dans ce travil, ce sont celles : de l'heptahydrate (de 57 à 135°C), du pentahydrate (de 135 à 195°C), du trihydrate (de 195 à 240°C) du monohydrate (de 240 à 335°C). Cinq invariants binaires ont été déterminés, l'un étant métastable.

135°C	5-2-7	$\rightleftarrows$	5-2-5 + liq à 25,0°/₀
160°C	5-2-7	$\rightleftarrows$	5-2-3 + liq à 33,0°/₀ métastable
195°C	5-2-5	$\rightleftarrows$	5-2-3 + liq à 38,5°/₀
240°C	5-2-3	$\rightleftarrows$	5-2-1 + liq à 54,5°/₀
335°C	5-2-1	$\rightleftarrows$	5-2-0 + liq à 37,0°/₀

Mais cet ensemble de résultats cohérents, a été remis en cause par le tracé de l'isotherme 100°C montrant que la phase stable est le pentaborate dibasique pentahydraté et non l'Ezcurrite comme il avait été proposé (10) (15). Aussi une étude partielle, limitée aux régions riches en acide borique, du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O a t-elle été entreprise. Il s'agissait de définir les domaines respectifs de l'Ezcurrite et la Naisite et de préciser la température à laquelle le 5-2-7 donne le 5-2-5. Les isothermes 80, 64 et 56°C ont donc été tracées.

A 80°C et aux températures plus basses, l'étude des équilibres liquide-solide montre que la phase stable n'est plus le sel d'Auger mais l'Ezcurrite. La transformation 5-2-5 $\rightarrow$ 5-2-7 est relativement aisée avec une agitation de 48 heures. C'est le phénomène inverse de celui qui se produit à 100°C. Nous sommes donc en présence de deux nappes qui se recoupent. Le tracé du diagramme polythermique se complique

rapidement si l'on veut établir tous les équilibres : en effet les branches des deux pentaborates dibasiques peuvent présenter des invariants isothermes avec la sborgite, l'ennéaborate dibasique à $11H_2O$, le triborate tétrahydraté, la Tincalconite, la Kernite, le Borax. Le nombre des courbes spatiales dans le diagramme polythermique devient rapidement élevé. On perçoit la complexité des équilibres liquide-solide qui peuvent s'établir et se maintenir à l'état métastable. On perçoit aussi les précautions qu'il faut prendre pour l'identification des phases solides.

Il restait à étudier le système binaire H_2O - $5B_2O_3.2Na_2O$. Si le système ternaire a permis de situer l'équilibre 5-2-7 $\rightleftarrows$ 5-2-5 entre 100 et 80°C, l'analyse thermique sous pression atmosphérique n'a pas mis en évidence cet invariant binaire, l'établissement de l'équilibre nécessitant une longue agitation. Par ailleurs, la non congruence en dessous de 56°C de la solubilité des pentaborates dibasiques, interdisait l'examen des mélanges riches en eau. La seule méthode utilisable était de déterminer la solubilité des deux sels dans le système ternaire. La valeur trouvée présente le défaut d'avoir été établie par l'intersection des deux branches de solubilité de l'Ezcurrite et de la Naisite. Une telle méthode graphique n'est pas toujours très précise, c'est pourquoi les points expérimentaux ont été multipliés.

Les résultats sont groupés dans le tableau XI et sur la figure 13. Ils confirment ceux obtenus par Nies (16), avec une température de l'invariant isotherme légèrement inférieure : 85°C (encore faut-il ajouter que je n'ai jamais pu obtenir une solution en équilibre avec les deux phases solides 5-2-5 + 5-2-7).

L'examen du binaire, au delà de 100°C, a été poursuivie sous pression. La figure (14) présente les résultats obtenus. Les graphiques calorimétriques sont également figurés. Ils ont permis de préciser la nature des hydrates.

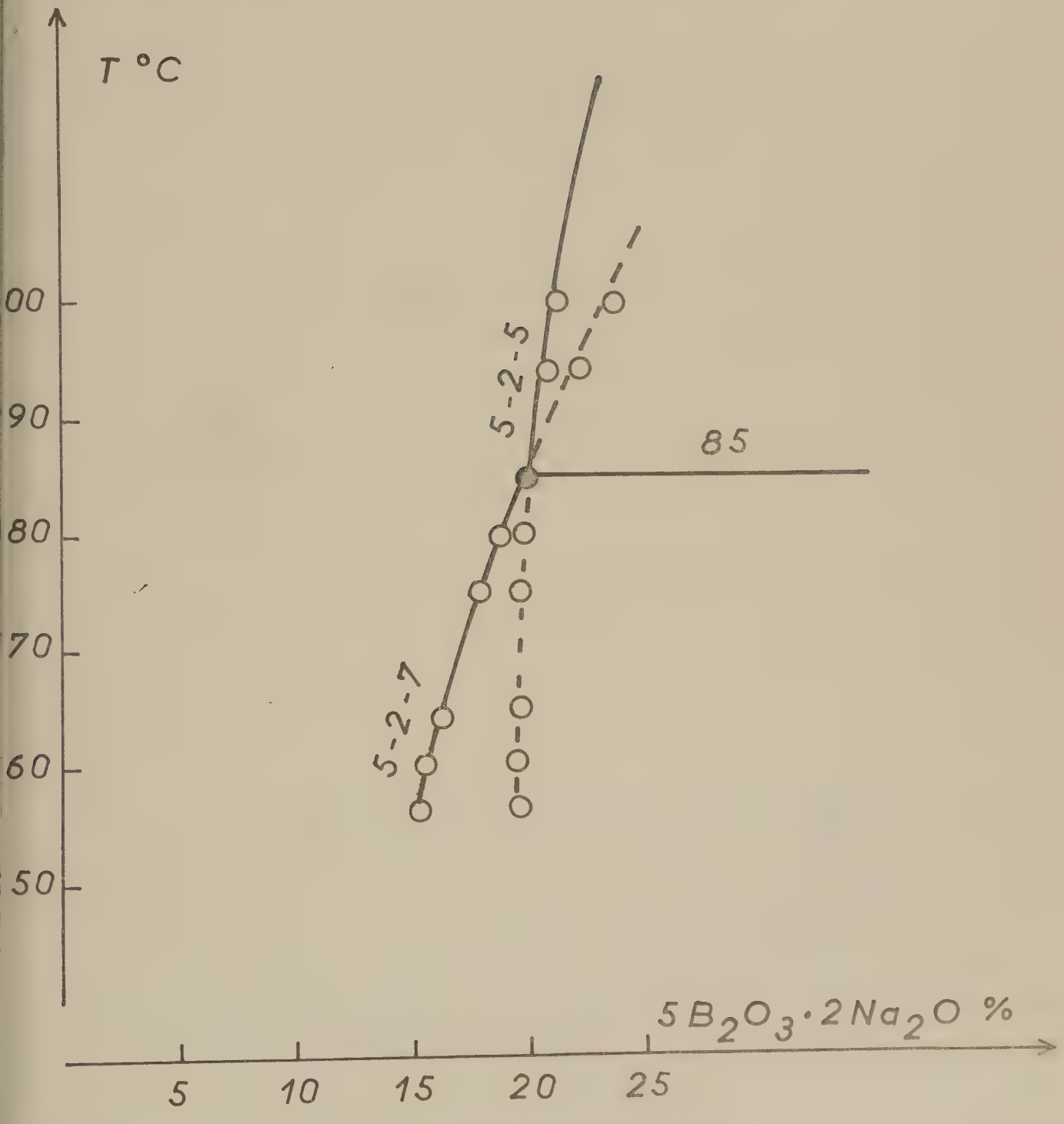

fig. 13

Quatre domaines stables ont été délimités. Ce sont ceux, de l'heptahydrate (jusqu'à 85°C), du pentahydrate (de 85°C à 315°C), du monohydrate (de 315 à 370°C), enfin du sel anhydre au dessus de 370°C.

Un domaine entièrement métastable se manifeste entre 195 et 305°C en relation avec les parties métastables des domaines de l'Ezcurrite (de 85 à 195°C) et du monohydrate (de 305 à 315°C).

" L'Ezcurrite" $5B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$ est en équilibre stable avec les solutions saturées entre 56 et 85°C. A cette dernière température elle devrait se décomposer pour donner le pentahydrate et une solution à 20°/₀ en poids de sel anhydre. Cependant, cet équilibre n'a jamais pu être observé. Le 5-2-7 se maintient toujours à l'état métastable donnant lieu à 195°C à une réaction péritectique métastable qui forme le trihydrate et un liquide à 50°/₀.

Le trihydrate $5B_2O_3.2Na_2O.3H_2O$, produit de décomposition de l'heptahydrate, est une phase entièrement métastable qui se décompose à 305°C en donnant naissance au monohydrate et à une solution à à 68°/₀.

Le monohydrate, $5B_2O_3.2Na_2O.1H_2O$ est en équilibre avec les solutions saturées de 305 à 370°C où une transition péritectique fait apparaître le sel anhydre et une solution à 76°/₀. Issu de la réaction 5-2-3 $\rightleftarrows$ 5-2-1, une petite partie de son domaine est métastable. Il pourrait en principe être obtenu à 315°C à partir du sel d'Auger; cependant cet équilibre n'a jamais pu être observé, il a dû être extrapolé à partir des branches de solubilité.

" La Naisinite" ou sel d'Auger, $5B_2O_3.Na_2O.5H_2O$ constitue le domaine stable le plus important. Soumis à l'analyse thermique, il présente une seule transition, métastable d'ailleurs, à 325°C :

5-2-5 $\rightleftarrows$ 5-2-0 + liq à 73°/₀

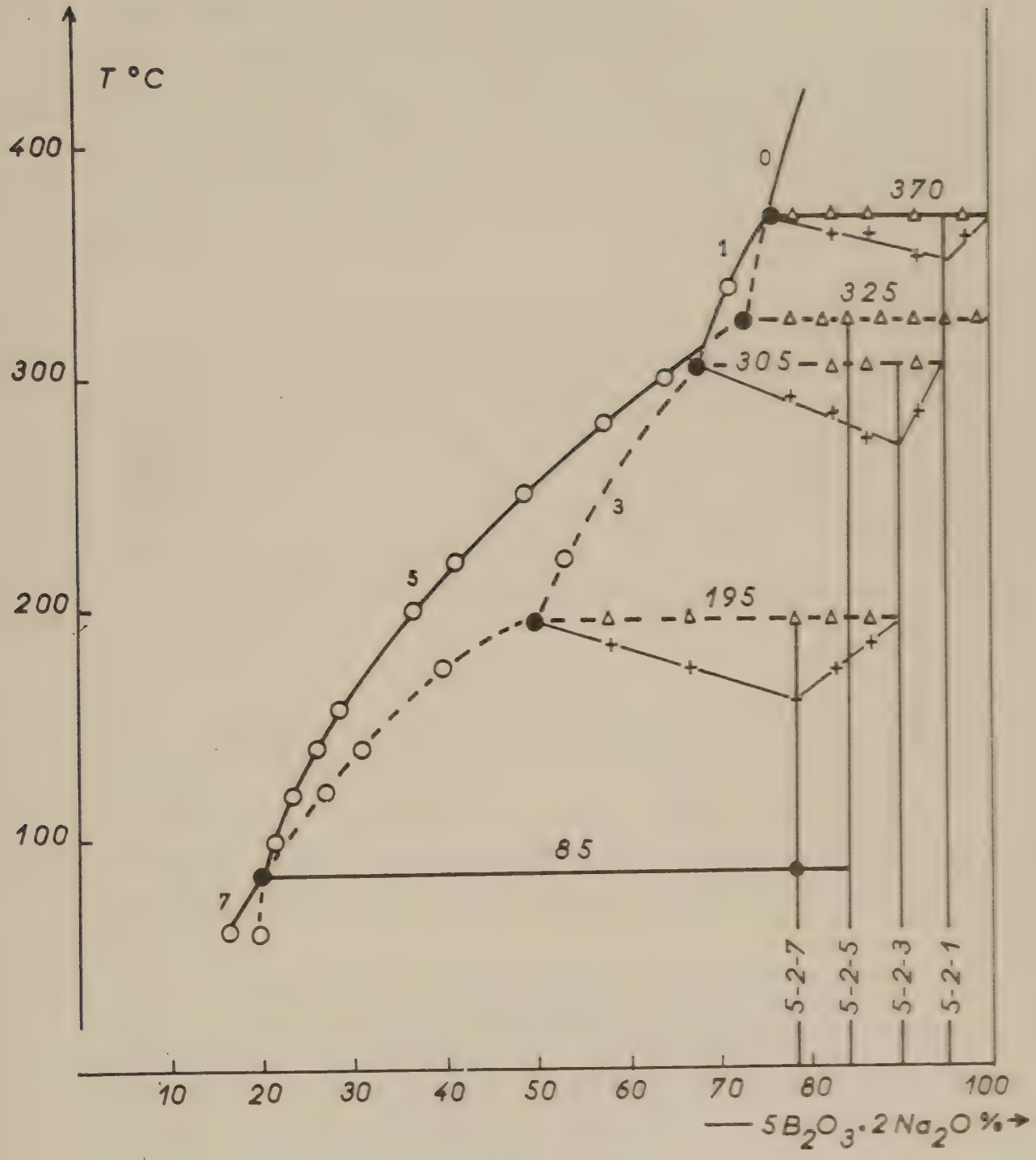
T °C
400
300
200
100
0
1
3
5
7
370
325
305
195
85
5-2-7
5-2-5
5-2-3
5-2-1
10
20
30
40
50
60
70
80
100
— 5B2O3·2Na2O % →

fig.14

Ces particularités dans le comportement des équilibres avaient conduit Nies à supposer que l'on était en présence d'anions différents : le sel d'Auger correspondrait bien à $5B_2O_3.2Na_2O.5H_2O$, mais "l'Ezcurrite" serait le $5,1B_2O_3.2Na_2O.7H_2O$. Il semble que ce ne soit pas le cas. Nous sommes en présence de deux séries d'équilibres distincts qui s'ignorent et s'entrecoupent. Seules des techniques statiques comme la solubilité, l'agitation, le recuit, permettent d'éliminer un équilibre, généralement le plus métastable, encore que cela ne soit pas systématique.

Ces résultats ont été complétés par la mesure des solubilités. Le tableau XII présente les résultats obtenus. La branche de solubilité stable du sel d'Auger a été aisément obtenue. Celles de l'heptahydrate du trihydrate et du monohydrate ont nécessité la cristallisation préalable de ces phases, et une durée d'agitation réduite, car au dessus de 85°C les solutions saturées en 5-2-7 et 5-2-3, précipitent finalement le pentahydrate. La branche du monohydrate n'a pu être définie avec précision.

L'examen radiocristallographique a permis d'identifier les différents hydrates. L Ezcurrite et la Naisinite fournissent des diagrammes de rayons X identiques à ceux déjà signalés (10) (15). La déshydratation par chauffage du pentahydrate fournit avec persistance le diagramme du sel d'Auger car le corps formé est amorphe.

Les mélanges recuits préparés à partir de l'Ezcurrite déshydratée jusqu'à la composition $3H_2O$, montrent un nouveau diagramme X déjà signalé. Ce spectrogramme présente des analogies certaines avec celui de la Biringuccite (98). Il semble que cette espèce naturelle doive être formulée $5B_2O_3.2Na_2O.3H_2O$ et non $4H_2O$.

Les mélanges ayant la composition du monohydrate et toujours obtenus par déshydratation de l'heptahydrate, nécessitent de très longs recuits à des températures comprises entre 300 et 380°C.

Les résultats fournis par A T D, solubilité et analyse radiocristallographique, semblent en contradiction avec ceux de la thermogravimétrie A T G. En effet le pentahydrate, montre en A T G deux paliers correspondant au tri et monohydrate. L'A T D ne présente qu'un accident endothermique à 325°C relatif à la naissance du sel anhydre. Par contre l'heptahydrate, ne donne en A T G aucune indication sur l'existence d'hydrate inférieur. L'A T D de l'Ezcurrite présente 3 accidents endothermique à 195, 305 et 370°C correspondant à l'apparition du tri, du monohydrate et du sel anhydre.

L'association de l'analyse radiocristallographique à la thermogravimétrie a permis de constater que dans le cas du sel d'Auger, les départs successifs des molécules d'eau se faisaient sans aucun changement notable du diagramme de poudre, jusqu'à 300°C où l'on obtient un produit amorphe. Par contre dans le cas du 5-2-7, dès 160°C l'on obtient la disparition du spectrogramme et l'apparition d'une phase amorphe qui semble cristalliser à plus haute température.

Ces résultats montrent que l'analyse thermogravimétrique reste une méthode sujette à caution. Il est nécessaire de recouper ou de confirmer par d'autres méthodes plus fiables comme l'analyse aux rayons X et l' A T D, les résultats obtenus.

Si ce travail n'a pas mis en évidence de nouveaux hydrates, de nouveaux équilibres se sont manifestés, les domaines ont été délimités. Les résultats divergent d'une façon notable. Si la transition à 195°C, déjà signalée, a été mal interprétée, et si celle de 335°C peut correspondre à celle que j'ai mise en évidence à 325°C, les transitions à 135, 160 et 240 n'ont jamais été mises en évidence. Si l'on rapproche les résultats anciennement obtenus (97), de ceux du système binaire H_2O-$2B_2O_3.Na_2O$, on constate la ressemblance.

5-2-7	$\rightleftarrows$	5-2-5 à 135°C	2-1-5	$\rightleftarrows$	2-1-2 à 136°C
5-2-7	$\rightleftarrows$	5-2-3 à 160°C	2-1-4	$\rightleftarrows$	2-1-2 à 161°C
5-2-3	$\rightleftarrows$	5-2-1 à 240°C	2-1-2	$\rightleftarrows$	2-1-1 à 260°C

Ce tableau fait apparaître de curieuses coïncidences. On peut se demander si le pentaborate dibasique préparé par Milman, n'était pas un mélange de pentaborate dibasique et de diborate. Cette éventualité est plausible, car le pentaborate dibasique possède une solubilité non congruente au dessous de 56°C.

L'ennéaborate dibasique

C'est un nouveau type de borate qui s'est manifesté dans l'isotherme 100°C. Dès 1950, Taylor des Laboratoires U.S. Borax (99) a préparé ce nouveau composé à partir de la cristallisation de certaines solutions contenant du Borax, de l'acide borique et du chlorate de sodium. Nies et Hulbert (16),l'ont obtenu après une très longue agitation à 94 ou 107°C. Il a été retrouvé par Lahlou (15). Sa nappe a été délimitée sur le diagramme polythermique (15).

L'ennéaborate dibasique présente une solubilité congruente à 100°C. Il était donc possible de tracer le diagramme H_2O - $9B_2O_3$. $2Na_2O$, au delà de la température d'ébullition des solutions saturées afin de mettre en évidence l'existence d'hydrates inférieurs. J'ai pu préparer l'ennéaborate dibasique hydraté en quantité suffisante grâce aux germes que m'a fait parvenir gracieusement Nies. En effet, les solutions saturées de pentaborate décahydraté refusent de déposer ce sel par simple agitation. L'addition de germes d'ennéaborate dibasique fait instantanément cristalliser la solution. L'augmentation de la température facilite la réaction; cependant à 110 et 120°C, on peut obtenir aussi bien du pentaborate tétrahydraté que de l'ennéaborate dibasique et souvent un mélange des deux phases. Une résolubilisation à 100 ou 80°C permet d'éliminer le pentaborate tétrahydraté métastable à ces températures. (Ce ne sera pas le cas de l'ennéaborate de potassium où la stabilité du pentaborate tétrahydraté très importante élimine le 9-2-11).

La figure (15) présente les équilibres obtenus. Un seul hydrate intervient dans les équilibres liquide-solide, stable jusqu'à 200°C où une transition donne le sel anhydre et une solution à 74°/$_{\circ}$.

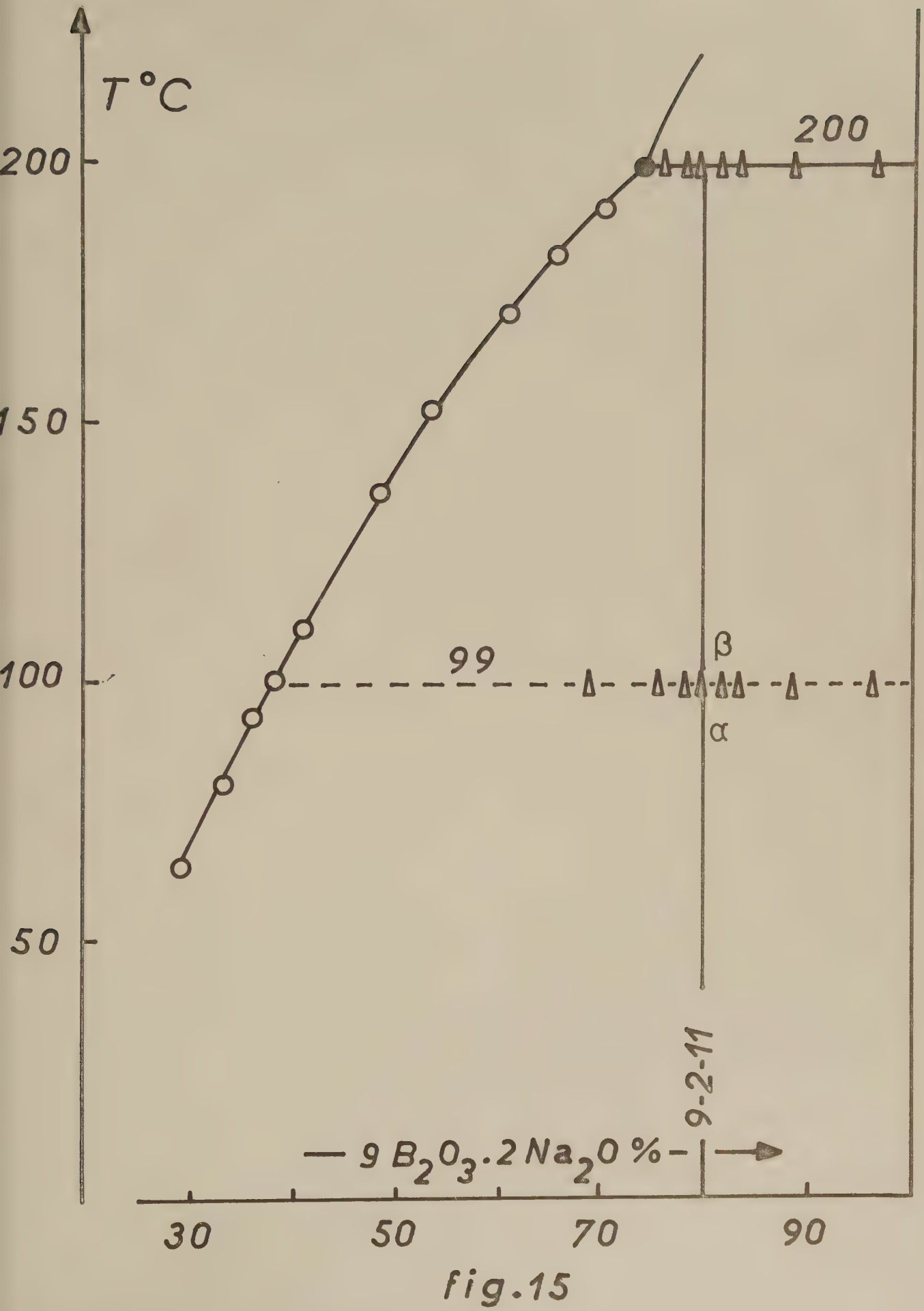

fig.15

Les thermogrammes d'A T D montrent aussi à 99°C un petit phénomène endothermique. Le graphique calorimétrique manque de netteté, la surface du pic étant toujours quasiment égale, avec une importance à peine plus grande pour la composition $11H_2O$. On peut y voir la manifestation d'une transformation allotropique. C'est là une supposition car l'examen aux rayons X n'a pas fourni des résultats clairs. Les mesures de solubilité ne donnent qu'une seule branche de liquidus. Le tableau XIII groupe les résultats. L analyse thermogravimétrique montre une déshydratation continue qui débute à 130°C et conduit au produit anhydre.

CHAPITRE IV

LES BORATES HYDRATES DE POTASSIUM

LE SYSTEME TERNAIRE B_2O_3 - K_2O - H_2O

Les équilibres liquide-solide du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O ont été étudiés à 30°C par Dukelski (5). Trois borates, se sont manifestés : le monoborate à 2,5 H_2O, le diborate tétrahydraté et le pentaborate octohydraté. Plus tard, Carpeni (17) a tracé cinq isothermes à 5,25, 45, 85 et 95°C. D'après cet auteur, un monoborate dihydraté (1-1-2), un diborate (le degré d'hydratation n'est pas précisé), un pentaborate octohydraté (5-1-8) participent aux équilibres liquide-solide jusqu'à 45°C. A 85 et 95°C, un domaine supplémentaire vient s'interposer entre ceux du penta et du diborate : c'est celui du pentaborate dibasique dont la formule d'abord indiquée : $5B_2O_3.2K_2O.7H_2O$, s'est révélée par la suite (100) être celle du pentahydrate (5-2-5) qu'avait déjà signalé Auger (94).

Une étude complète de ce système ternaire a été apportée par Toledano (20) (21) et un diagramme polythermique a été tracé. Outre les nappes de l'acide borique, et des hydrates de la potasse (4,2 et $1H_2O$), sept phases salines participent aux équilibres liquide-solides : le pentaborate octohydraté, le sel d'Auger (5-2-5), les diborates tétra et dihydratés, les monoborates à 8 et à 2,5H_2O, le monoborate dibasique pentahydraté (1-2-5).

Dans ce système ternaire, la nappe de la glace n'était qu'esquissée. Dans le but de l'établir entièrement j'ai entrepris l'étude des

isothermes aux basses températures. Ce travail a fait l'objet d'un doctorat de troisième cycle. Les solutions saturées de borates alcalins se sont montrées particulièrement aptes à la formation d'équilibres métastables persistants. Pour les faire cesser je me suis appliqué à varier des conditions expérimentales. J'ai également utilisé une technique d'ensemencement qui consiste à préparer de nouveaux borates en milieu hydroalcoolique. De très petits cristaux de sels ainsi obtenus servent ensuite de germes pour ensemencer les solutions aqueuses étudiées. Cela m'a permis d'obtenir la cristallisation de composés qui refusaient jusqu'alors de se manifester.

L'isotherme 100°C

La figure 16 représente les branches de solubilité du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O, obtenues à 100°C (voir tableaux XIV A, B et C). Les compositions sont exprimées en pourcentage pondéral. La région plus alcaline que le monoborate, où aucun résultat nouveau n'est pour l'instant proposé, n'est pas figurée. Les points où nous avons pu constater que s'établissait un équilibre invariant isotherme sont marqués. Ce diagramme donne un exemple de la multiplicité des équilibres susceptibles de se former. Telle qu'il apparaît dans l'état actuel des recherches, il est constitué par trois séries de domaines qui se superposent.

Le premier tracé obtenu, (en trait fin), comporte entre autres, après la branche relative au pentaborate octohydraté (5-1-8), les branches de solubilité CD, DE et EF qui sont dues à la cristallisation d'un pentaborate dibasique pentahydraté (5-2-5) et de deux diborates, le tétra et le dihydrate (2-1-4 et 2-1-2). Quelques équilibres, métastables sont observés : c'est ainsi que les solutions saturées en pentaborate octohydraté et en diborate tétrahydraté se maintiennent au delà de C et D pour donner un invariant isotherme non représenté sur la figure. Cependant après vingt quatre heures d'agitation une prise en masse donne le sel d'Auger.

De la même façon le maintien du diborate tétrahydraté au - delà de E empêche l'apparition du diborate dihydraté. L'ampleur du domaine du sel d'Auger, rend le diborate, non congruent. Tous ces résultats confirment ceux déjà obtenus. Le tableau (XIV A) précise ce tracé.

Un second tracé de l'isotherme 100°C, figuré en trait plein ou interrompu, vient se superposer au premier. Une grande partie des équilibres antérieurs se révèle métastable. Cependant d'une façon assez générale, il n'a pas été constaté d'équilibre entre les nouvelles phases ainsi apparues et les premières . Tout se passe comme si ces deux manifestations isothermes du système ternaire étaient indépendantes; il suffit d'amorcer l'un des tracés pour pouvoir le parcourir en entier, ou partiellement. Les résultats expérimentaux principaux sont rassemblés dans le tableau (XIV B).

A la suite de l'acide borique, la branche IJ est relative à un nouveau composé défini comme un ennéaborate dibasique : $9B_2O_3 . 2K_2O . 11H_2O$ qui fait ici son apparition pour la première fois. Ce résultat rappelle le système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O où le composé de formule $9B_2O_3 . 2Na_2O . 11H_2O$ a été mis en évidence (16) (15). Le sel de potassium a d'ailleurs été obtenu grâce à un ensemencement avec des germes du 9-2-11 de sodium. Ce domaine a une ampleur telle, qu'il recouvre en totalité celui du pentaborate octohydraté. Les équilibres de ce dernier, pourtant l'un des sels les plus aisément préparés par cristallisation à partir des solutions aqueuses, sont donc entièrement métastables à 100°C. Des phénomènes de ce genre ont été observés dans d'autres systèmes ternaires (36, 38, 15, 29).

Les équilibres relatifs à l'ennéaborate dibasique se sont à leur tour révélés presque en totalité métastables, par suite de la cristallisation ultérieure d'un pentaborate tétrahydraté : $5B_2O_3$ - K_2O - $4H_2O$ dont la branche GH se substitue en grande partie à celle de l'ennéaborate dibasique. Le pentaborate 5-1-4 a été il y a peu de temps préparé en milieu organique (43). Cependant ce sel ne s'était pas encore

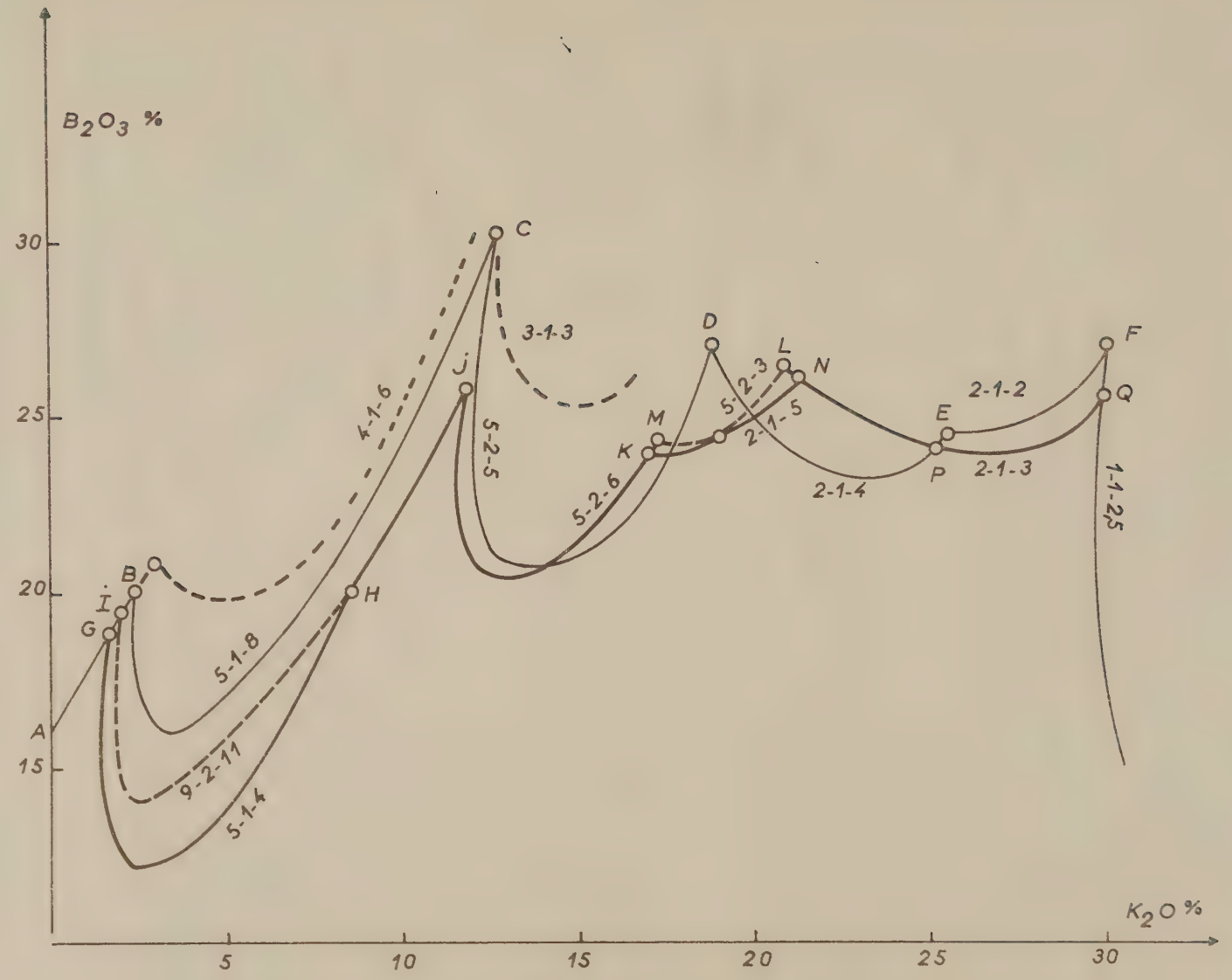
B_2O_3 %
30
25
20
15
A
G
I
B
C
D
F
H
J
K
M
L
N
E
P
Q
4-1-6
3-1-3
5-2-5
5-2-6
5-2-3
2-1-5
2-1-4
2-1-2
2-1-3
1-1-2,5
5-1-8
9-2-11
5-1-4
5
10
15
20
25
30
K_2O %

fig.16

manifesté en présence d'eau. Un sel de sodium correspondant a été mis en évidence dans le binaire H_2O - $5B_2O_3$ - Na_2O. Un sel d'ammonium analogue est une espèce minérale naturelle : la Larderellite $5B_2O_3.(NH_4)_2O.4H_2O$ qui n'a pas encore été synthétisée. Le pentaborate tétrahydraté de potassium (5-1-4) a été isolé de trois façons : par agitation d'une quinzaine de jours à 100°C (près de la direction du sel); par simple refroidissement de l'ennéaborate dibasique qui à la température ordinaire se détruit donnant naissance à cette phase solide; par recuit en tubes scellés du pentaborate octohydraté aux environs de 200°C.

L'analyse des restes, et la thermogravimétrie ont confirmé la composition 5-1-4. L'examen radiocristallographique présente un cliché de diffraction très voisin de celui du sel correspondant d'ammonium : la Larderellite.

Le sel qui fait suite au 9-2-11 est de manière préférentielle le sel d'Auger, dont la cristallisation vient interrompre le second tracé pour rejoindre la première manifestation de l'isotherme.

Le second tracé a cependant pu être parcouru dans l'autre sens à partir du diborate. Les diborates de potassium qui s'étaient manifestés jusqu'à présent dans le système ternaire étaient le tétrahydrate (5) (17) (21). L'examen du système binaire H_2O - $2B_2O_3.K_2O$ par analyse thermique et thermogravimétrique avait permis, en outre, de mettre en évidence un diborate monohydraté. On pouvait se demander si quelqu'autre composé, d'une nucléation lente ou difficile, n'était pas susceptible d'apparaître.

Partant des solutions insaturées en diborate dihydraté, une longue agitation a permis en effet de faire cesser les équilibres existants et d'obtenir la nouvelle branche de solubilité PQ relative à un trihydrate. Un ensemencement par du diborate trihydraté de rubidium donne cet équilibre en quelques heures.

Ce diborate, par l'ampleur de son domaine et par la facilité de son obtention permet d'amorcer le second tracé interrompu par la précipitation du sel d'Auger. La branche QP se poursuit à l'état métastable, en ignorant le diborate tétrahydraté. Elle présente, un invariant isotherme en N avec le diborate pentahydraté. La courbe de solubilité NM du dernier sel fait suite à celle du trihydrate. Elle est en grande partie métastable mais en l'absence de germes le tétrahydrate ne cristallise pas. Il semble qu'à 100°C, il existe deux séries d'équilibres distincts : le diborate dihydraté donnant le tétrahydrate et le trihydrate conduisant au pentahydrate.

L'apparition du diborate pentahydraté ne fait pas systématiquement suite au trihydrate; la branche NQ peut se maintenir à l'état métastable et n'est interrompue en L que par la cristallisation du pentaborate dibasique trihydraté.

Les équilibres LK relatifs au pentaborate dibasique trihydraté font leur apparition pour la première fois. Ce composé ne s'était manifesté jusqu'ici que par un court palier au cours de l'étude thermogravimétrique du sel d'Auger (100) (21). Cependant la poursuite des équilibres donne un nouvel hydrate à $6H_2O$ du sel dibasique; il est analogue au composé qui se manifeste avec le rubidium. On rejoint ainsi en J l'ennéaborate dibasique à 11 molécules d'eau.

Il existe là aussi un équilibre préférentiel entre les pentaborates dibasiques hexa et trihydratés. Le sel d'Auger s'il donne le trihydrate par thermogravimétrie, n'offre pas cette possibilité lorsque l'on est en présence d'équilibre liquide-solide. L'absence de la phase trihydratée entraine celle de l'hexahydrate pourtant plus stable; ce dernier ne se manifeste que s'il est ensemencé par des germes de tri ou d'hexahydrate.

Ce second tracé de l'isotherme 100°C fait donc intervenir des équilibres qui avaient jusqu'ici refusé de se manifester. Une partie de ces équilibres est semblable à ceux du système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O avec la cristallisation des sels 5-2-6, 2-1-5, 2-1-3. Ce tracé peut

être interrompu en trois points. L'ennéaborate dibasique donne, ainsi qu'on l'a vu, le pentaborate dibasique pentahydraté. L'équilibre invariant P, entre les diborates tétra et dihydraté n'est obtenu que si les solutions saturées étudiées sont préparées par un mélange de ces deux sels. Le monoborate de potassium à $2,5H_2O$ semble constituer l'aboutissement unique en F ou Q de ces deux tracés.

Jusqu'ici, l'étude était orientée vers la recherche des équilibres stables. La cristallisation de phases en milieu hydroalcoolique, fournissant des germes pour ensemencer des solutions sursaturées, a montré la cristallisation de phases fortement métastables dont la durée de vie était courte. Seule une étude par la méthode des restes était possible, encore qu'elle fût limitée dans le temps. Elle a permis de faire apparaître un troisième tracé où interviennent deux nouveaux types de borates alcalins : un tétraborate hexahydraté déjà signalé (101) et analogue au tétraborate d'ammonium (30) à (38) et un triborate trihydraté. Le tableau (XIV C) et la figure (17) groupent les résultats obtenus pour les solutions et les restes. La détermination du degré d'hydratation du tétraborate hexahydraté a été aisée car l'on se trouvait dans un cas géométriquement favorable. Avec le triborate le résultat est moins certain : la configuration de la branche de solubilité, mais surtout sa forte métastabilité conduisant à une prise en masse pour donner le sel d'Auger (5-2-5), a rendu la méthode peu précise. La formule $3B_2O_3.K_2O.4H_2O$ n'est pas exclue. D'ailleurs un triborate de potassium a été récemment préparé en milieu organique avec un degré d'hydratation $4H_2O$ (43). L'analogie avec le sodium où un triborate tétrahydraté a été mis en évidence, dans la nature et dans le système ternaire, peut faire pencher vers cette formule.

Une étude à des températures supérieures, permettra sans doute de définir plus complètement ces nouveaux borates. Des essais, entrepris avec l'appareil à solubilité sous pression n'ont pas permis d'aboutir à des résultats plus concluants que ceux obtenus à 100°C. En effet, la méthode des restes est d'une mise en œuvre délicate avec ce type d'appareil.

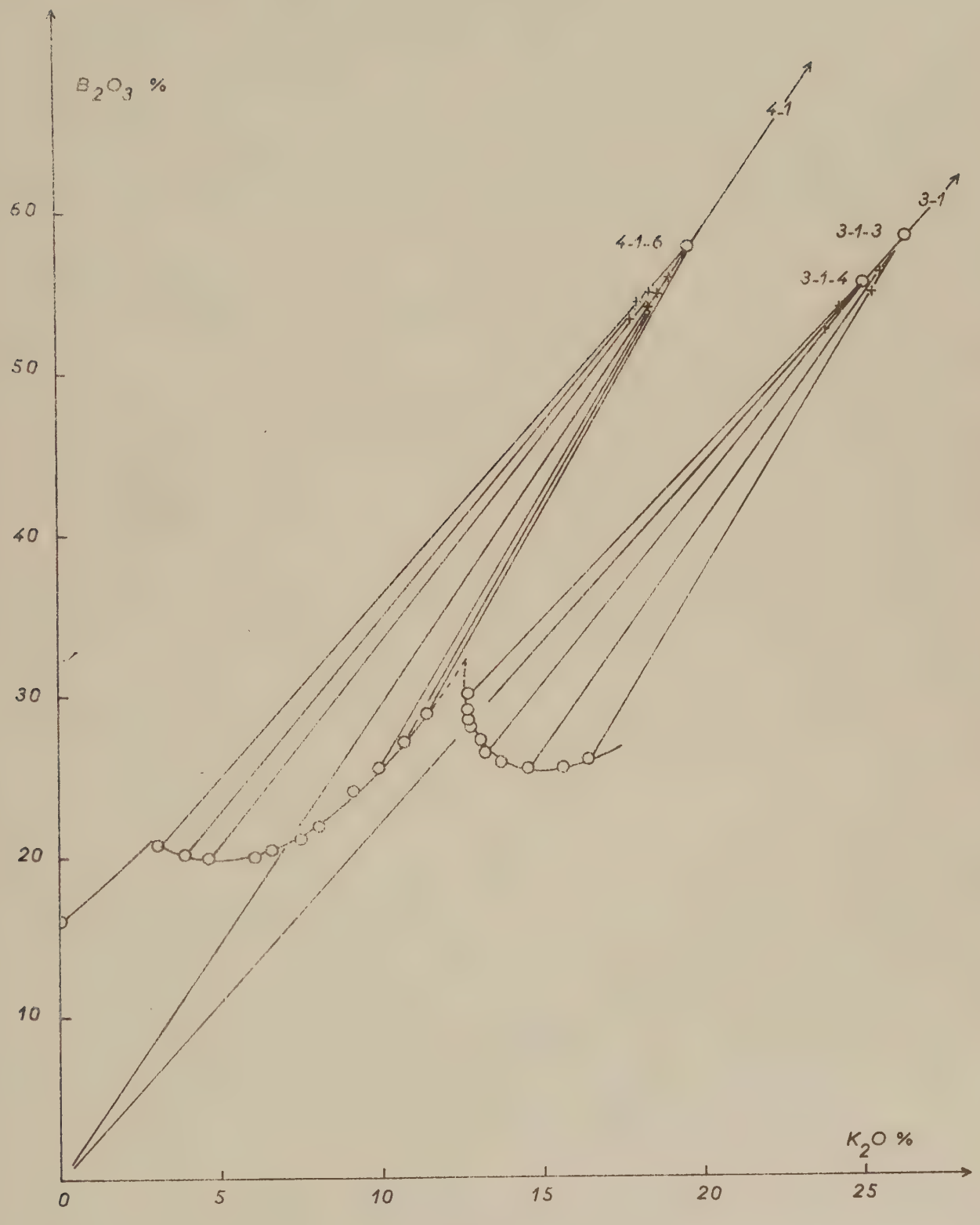

fig.17

On peut signaler ici que j'ai préparé d'autres phases, en milieu hydroalcoolique. A l'analyse chimique elles ont donné les formules $9B_2O_3.K_2O.xH_2O$ et $3B_2O_3.2K_2O.10H_2O$. Cependant les ensembles du système ternaire, préparés à partir de la première phase solide, ont toujours abouti, à l'acide borique, ou à l'invariant isotherme H_3BO_3 + 5-1-8. Quant à la seconde, elle a conduit entre 56 à 100°C au diborate trihydraté. Le dodécaborate heptahydraté $12B_2O_3.K_2O.7H_2O$ signalé dans une préparation hydro-organique (43) n'a pas été retrouvé.

LES BORATES HYDRATES DE POTASSIUM

L'étude des phases solides avait déjà été entreprise: les pentaborates, les diborates, le sel d'Auger, et le monoborate ont fait l'objet d'investigations détaillées. Mais de nouveaux composés ont été préparés au cours de ce travail. L'apparition du pentaborate tétrahydraté nécessitait une reprise du système binaire H_2O - $5B_2O_3.K_2O$. L'existence des diborates penta et trihydraté montrait la complexité du système binaire H_2O - $2B_2O_3.K_2O$. Le pentaborate dibasique participait à de nouveaux équilibres. Enfin la mise en évidence de nouveaux types de borates hydratés nécessitait une étude de ces sels.

Le pentaborate de potassium

L'importance de la branche GH relative au pentaborate tétrahydraté, incitait à poursuivre l'exploration de la région riche en acide borique aux températures inférieures. Pour cela quatre portions d'isothermes ont été dressées à 0, 30, 56 et 80°C. Elles ont permis de délimiter en partie les nappes du pentaborate tétra et octohydraté. La figure (18) représente la projection sur le plan des compositions. Le tableau (XV) rassemble les résultats expérimentaux.

Le domaine du pentaborate tétrahydraté, s'étend jusqu'à 0°C. Cependant il est métastable aux basses températures. L'examen des valeurs de la solubilité des pentaborates à 8 et $4H_2O$, que présente le tableau (XVI), permet de fixer la température au dessous de laquelle

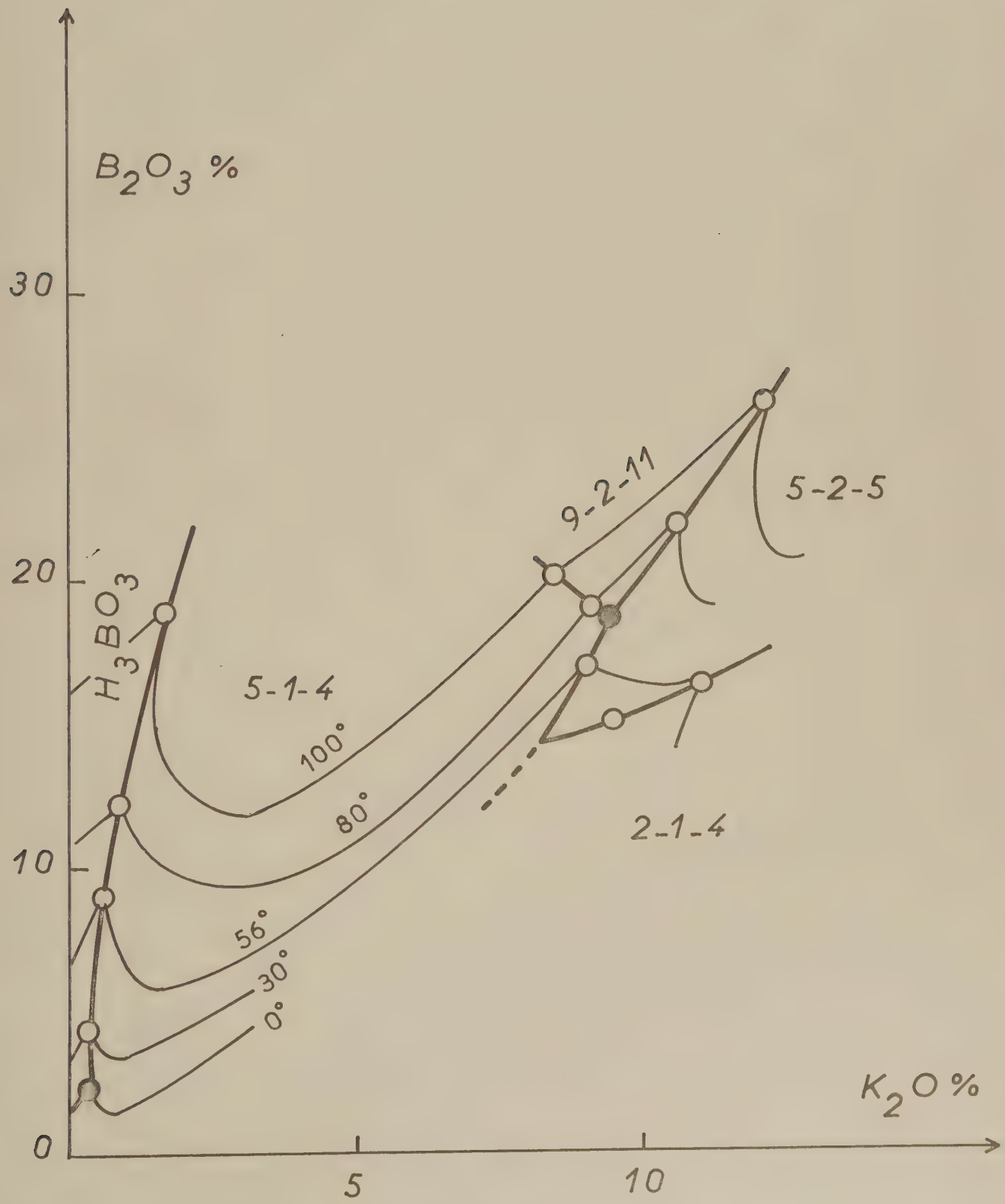

fig.18

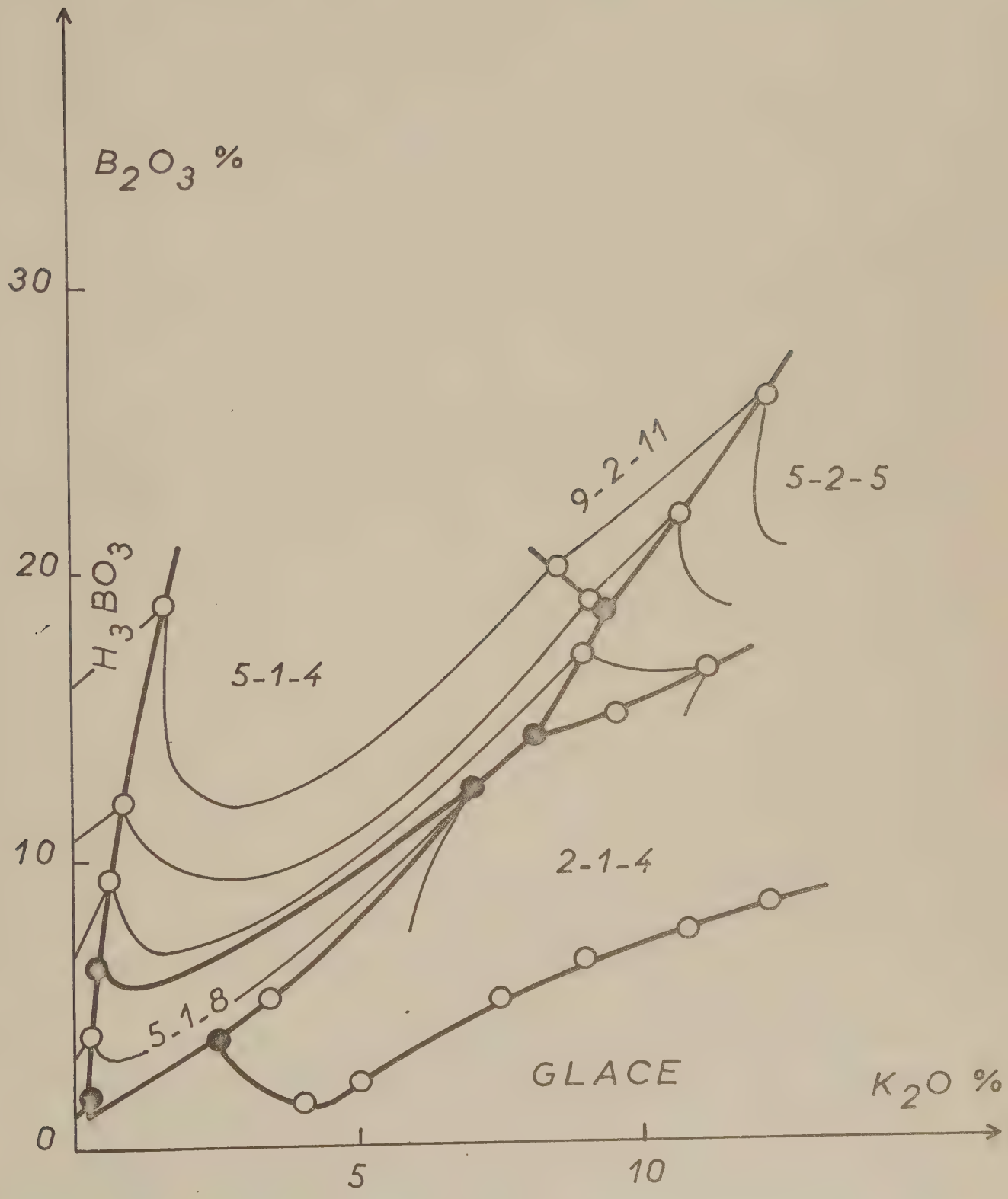

fig . 19

c'est l'octohydrate qui constitue la phase stable. Cette température extrapolée grâce aux valeurs de solubilité, se situe aux environs de 46°C. Le système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O est donc constitué dans la région riche en anhydride borique par deux nappes qui s'entrecoupent sans que soit constaté d'équilibre entre ces deux phases. En raison de ce fait nous n'avons pu tracer qu'une courbe spatiale approximative séparant les domaines des deux pentaborates dans la figure (19) qui représente la projection des nappes stables.

Il restait à délimiter la nappe du pentaborate tétrahydraté au dessus de la température d'ébullition des solutions saturées.

Pour cela un réexamen du système binaire H_2O - $5B_2O_3.K_2O$ s'imposait. Ce système avait déjà fait l'objet d'études détaillées avec Andres (22) puis Tolédano (21). Ce dernier auteur a observé sous pression trois invariants péritectiques :

à 165°C 5-1-8 $\rightleftarrows$ 5-1-2 + liq à 51,00°/₀
à 265°C 5-1-2 $\rightleftarrows$ 5-1-1 + liq à 66,00°/₀
à 310°C 5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0 + liq à 38,00°/₀

Or l'examen du système ternaire a montré que les équilibres dus à l'octohydrate (5-1-8) étaient presque en totalité métastables, et remplacés par le tétrahydrate.

Les nouveaux équilibres liquide-solide obtenus au dessus de 100°C sont présentés sur la figure (20). Les graphiques calorimétriques ont contribué à préciser la nature des invariants.

Les domaines les plus stables sont, entre 100 et 240°C, celui du tétrahydrate qui se manifeste pour la première fois dans ce système binaire, puis successivement ceux du dihydrate, du monohydrate et du sel anhydre. Cependant il ne m'a pas été possible d'observer l'équilibre à 240°C entre dihydrate et tétrahydrate; ce dernier se maintient à l'état métastable jusqu'à 278°C, sa décomposition péritectique donnant alors naissance au monohydrate.

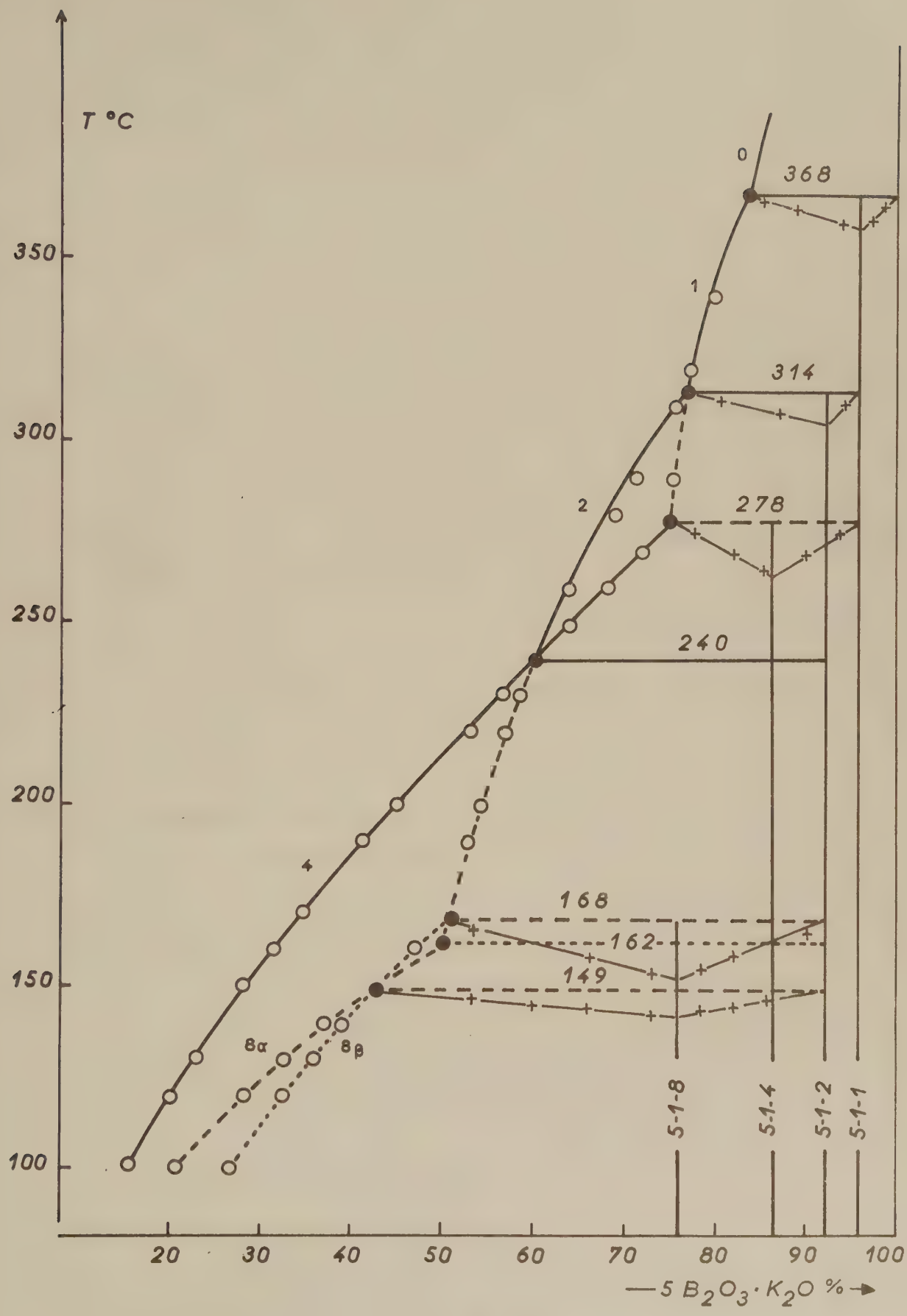
T °C
350
300
250
200
150
100
20
30
40
50
60
70
80
90
100
—5 B2O3·K2O %→
0
1
2
4
8α
8β
368
314
278
240
168
162
149
5-1-8
5-1-4
5-1-2
5-1-1

fig. 20

Des équilibres métastables apparaissent et sont fonction du produit de départ. Le pentaborate octohydraté α préparé par refroidissement d une solution concentrée à chaud, et les mélanges obtenus par brusque déshydratation à 200°C engendrent les équilibres:

5-1-8α $\rightleftarrows$ 5-1-2 + liq à 51°/$_{\circ}$; à 162°C

5-1-2 $\rightleftarrows$ 5-1-1 + liq à 77°/$_{\circ}$; à 314°C

5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0 + liq à 84°/$_{\circ}$; à 368°C

Les composés obtenus par déshydratation sont amorphes. A l'analyse thermique, la cristallisation de ces deux phases se manifeste avec retard et nécessite un recuit pour être totale. La température de ce recuit est déterminée par l'apparition du phénomène exothermique de cristallisation. Au fur et à mesure que l'on se rapproche de la composition théorique de l'hydrate, on remarque que le recuit doit être opéré à température plus élevée.

Lorsque l'octohydrate α est préparé par cristallisation à 100°C ou encore lorsqu'il est recuit en tube scellé entre 100 et 120°C, il est le siège à 149°C d'une transformation énantiotropique. La nouvelle phase $5B_2O_3.K_2O.8H_2O\beta$ qui fait ainsi son apparition est en équilibre avec la solution jusqu'à 168°C, température à laquelle une réaction de transition donne naissance au dihydrate; après quoi, dès 170°C, les équilibres métastables sont détruits et le pentaborate tétrahydraté cristallise. La préparation du 5-1-4 est aisément réalisée en tube scellé à partir des solutions chauffées à 150°C ou 200°C.

Le pentaborate tétrahydraté présente un domaine important allant de 46°C à 278°C où , il donne directement le monohydrate. Une partie du domaine est rendue métastable par l'existence du dihydrate. Cependant l'équilibre 5-1-4 $\rightleftarrows$ 5-1-2 n'est pas observé. Les mesures de solubilité le situent vers 240°C.

L'étude de la solubilité sous pression confirme ces résultats. Le pentaborate octohydraté α fournit les mêmes valeurs que celles déjà observées (22) (21). La courbe de solubilité de l'octohydrate β est

obtenue au dessus de 149°C et peut se prolonger à l'état métastable jusqu'à 100°C. Tous ces équilibres sont effacés par une longue agitation qui donne le tétrahydrate. Le dihydrate et le monohydrate doivent être préalablement cristallisés, pour apporter des valeurs de solubilité en accord avec les résultats d'analyse thermique. Le tableau (XVII) groupe tous les résultats obtenus.

L'analyse thermogravimétrique effectuée avec une vitesse d'échauffement de 35°C/h, permet également de constater la différence de comportement des divers pentaborates de potassium. L'octohydrate α préparé à basse température se déshydrate de façon continue (21) (22). Par contre, en opérant à partir de l'octohydrate cristallisé à 100°C, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ se produit et la variété β présente des variations dans la vitesse de déshydratation. Le thermogramme du tétrahydrate montre, quant à lui, les paliers successifs correspondants aux pentaborates à 4, 2 et $1H_2O$.

L'analyse radiocristallographique a permis d'établir les diagrammes de poudre des composés isolés. Ceux du pentaborate octohydraté α et du tétrahydrate ont été aisément obtenus. Des recuits prolongés ont permis l'obtention des spectrogrammes du di et du monohydrate. Le cliché de diffraction du pentaborate octohydraté β n'a pu être nettement défini : la reversibilité allotropique donne un cliché peu exploitable en raison du mélange et du fait que les deux diagrammes paraissent assez semblables; cette particularité avait déjà été notée avec les pentaborates octohydratés α et β d'ammonium (37) (102).

L'ennéaborate dibasique de potassium

L'importance à 100°C de la branche de solubilité IJ de l'ennéaborate dibasique, incitait à poursuivre l'exploration de cette région aux températures inférieures. Pour cela deux portions d'isotherme ont été dressées à 80 et à 56°C. Elles ont permis de délimiter en partie la nappe de l'ennéaborate dibasique dont la figure (21) représente la projection du plan des compositions (voir tableau XVIII). Le domaine du 9-2-11 descend jusqu'aux environs de 56°C. A cette température les

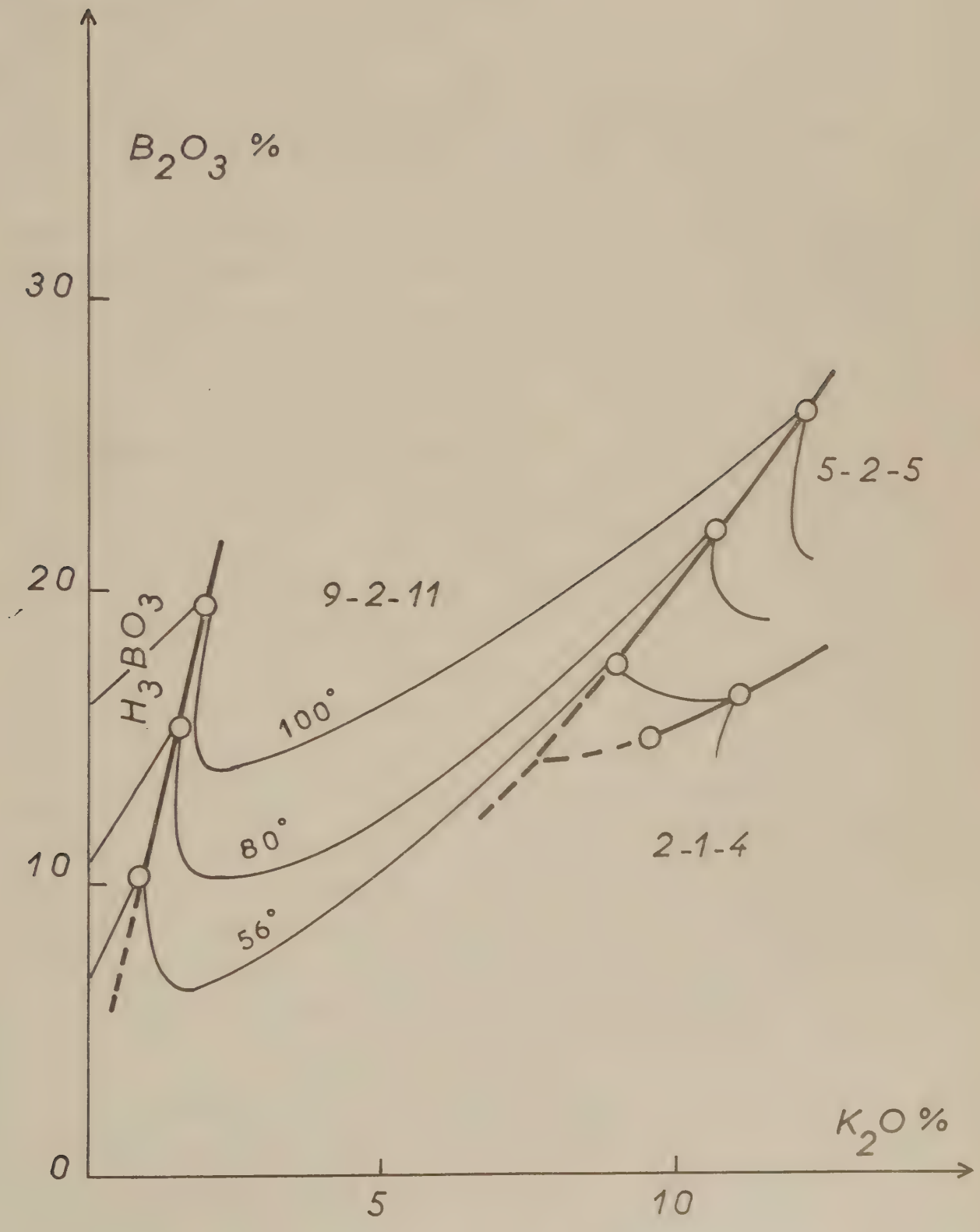

fig. 21

branches de solubilité de ce sel et du pentaborate octohydraté sont presque confondues. Aux températures inférieures, l'ennéaborate dibasique disparait au profit du pentaborate tétrahydraté, beaucoup plus stable.

Bien que présentant une solubilité congruente à 56°C, il n'a pas été possible d'étudier le binaire H_2O - $9B_2O_3.2K_2O$. Le passage 9-2-11 → 5-1-4 est trop rapide aux environs de la température ordinaire, contrairement à ce que l'on avait observé pour le sodium. Les résultats obtenus par thermogravimétrie, sur des restes séchés à 100°C, montrent une déshydratation continue qui se produit dès 115°C et conduit à un produit anhydre qui s'est révélé amorphe.

Le pentaborate dibasique de potassium

Le système H_2O - $5B_2O_3.2K_2O$ a déjà été exploré par analyse thermique et mesure des solubilités (21). Un seul hydrate s'est manifesté : le pentahydrate qui à 330°C donne le sel anhydre et une solution à 80°/₀. L'étude thermogravimétrique du 5-2-5 montre pourtant deux paliers qui correspondent aux compositions du tri et du monohydrate comme pour tous les sels $5B_2O_3.2M_2O.5H_2O$ connus. Ces deux phases ne se sont pas manifestées dans les équilibres liquide-solide. Un contrôle radiocristallographique opéré lors de la déshydratation du pentahydrate montre toujours le même diagramme, les produits étant amorphes. D'autre part comme on l'a vu deux pentaborates dibasiques hydratés (l'hexahydrate et le trihydrate) participent aux équilibres liquide-solide à 100°C et semblent en relation directe. Il était donc intéressant de reprendre le binaire H_2O - $5B_2O_3.2K_2O$.

Le pentahydrate (5-2-5) est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 330°C où il donne le sel anhydre et un liquide à 75°/₀. Un tel comportement avait déjà été observé avec le sel correspondant de sodium.

Pour faire intervenir les équilibres du 5-2-6, il était nécessaire d'obtenir de grandes quantités de ce corps. Mais les synthèses se sont révélées difficiles. Des études opérées sur des restes séchés, montrent pour l'hexahydrate trois phénomènes successifs qui, peuvent être interprétés de la façon suivante :

aux environs de 175°C 5-2-6 $\rightleftarrows$ 5-2-3 + liq
aux environs de 300°C 5-2-3 $\rightleftarrows$ 5-2-1 + liq
aux environs de 360°C 5-2-1 $\rightleftarrows$ 5-2-0 + liq

On aurait là, entre l'hexahydrate et le pentahydrate, deux séries d'équilibres distincts, sans constater de relations entre les deux comportements. Le sel d'Auger $5B_2O_3.2K_2O.5H_2O$, serait au dessus de 100°C la phase stable.

Le diborate de potassium

Le binaire eau-diborate a fait l'objet d'études, bien que n'étant plus à solubilité congruente au dessus de 56°C. Il peut, en effet se maintenir à l'état métastable en présence de sa solution. Trois hydrates se sont manifestés (21). Un tétrahydrate est en équilibre avec les solutions saturées de -3°C, température de l'eutexie glace-sel, jusqu'à 145°C; il se décompose alors pour donner naissance au diborate à $2H_2O$. Ce dernier se décompose à son tour à 240°C pour fournir le monohydrate, lequel à 300°C se déshydrate en aboutissant au sel anhydre.

Le réexamen de l'isotherme 100°C a montré l'existence de deux séries d'équilibres distincts; le diborate dihydraté donnant le tétrahydrate et le trihydrate conduisant au pentahydrate. Il était intéressant de reprendre le système H_2O - $2B_2O_3.K_2O$. Cependant le diborate pentahydraté tout comme le trihydrate n'apparaissent pas spontanément; des recuits en tubes scellés sont nécessaires. Il s'ensuit que la non-congruence du diborate entraine l'apparition du pentaborate dibasique pentahydraté. Une étude systématique des équilibres liquide-solide s'est révélée impossible.

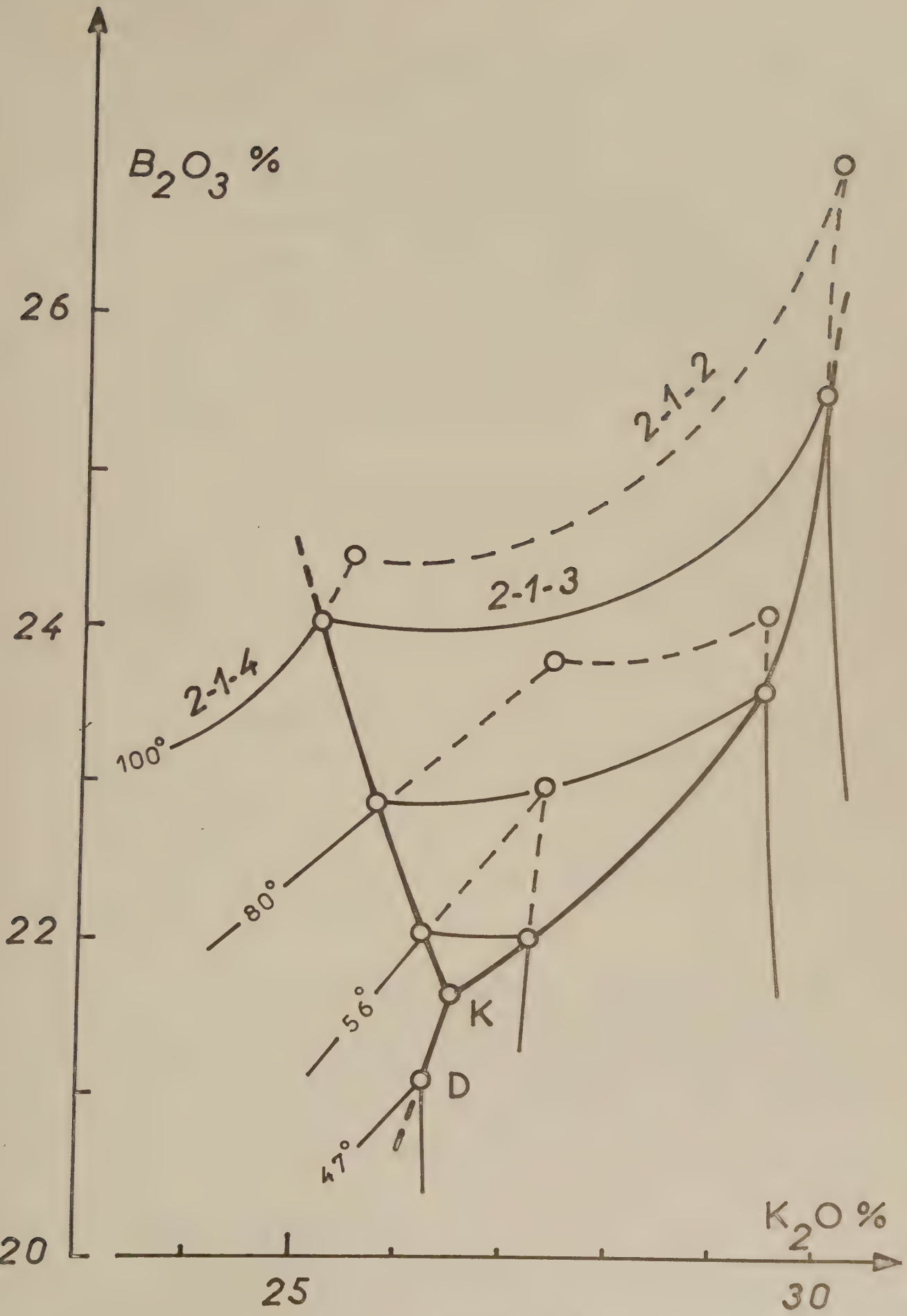

fig. 22

Il restait à étudier la solubilité des différents sels dans le système ternaire. Dans le but de délimiter la nappe de cristallisation des sels, une partie des isothermes 47, 56 et 80°C a été tracée. L'ensemble des résultats est présentée sur la figure (22) et le tableau XIX. De 100 à 52°C le diborate trihydraté constitue une phase stable à solubilité non congruente. Les équilibres du dihydrate, entre 100 et 72°C, primitivement obtenus sont donc métastables. La péritexie ternaire K(B_2O_3 = 21,75°/$_o$; K_2O = 26,50°/$_o$) se situe à 52°C. L'invariant isotherme D à 47°C a été déterminé afin de vérifier la disparition, à cette température, du diborate trihydraté.

La même étude, envisagée pour le pentahydrate, s'est révèlée impossible par la cristallisation du sel d'Auger. Cependant un examen du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O à 0°C a montré que le diborate pentahydraté s'intercalait en IJ entre le pentaborate octohydraté et le diborate tétrahydraté (figure 23) (105).

L'analyse thermogravimétrique confirme les résultats du ternaire. Le pentahydrate montre deux paliers : l'un à 150°C pour la composition du trihydrate, l'autre à 300°C correspondant au monohydrate. Le tétrahydrate présente, lui aussi, deux paliers pour la composition du dihydrate, et pour celle du monohydrate. La déshydratation est totale vers 400°C.

L'analyse radiocristallographique a permis d'isoler toutes les phases et d'obtenir les diagrammes de poudre correspondants. Un spectre figurant au fichier de l'A S T M comme étant celui d'un diborate pentahydraté de potassium, sans que soit indiquée la préparation du sel, ne présente aucune ressemblance avec mes résultats.

Le monoborate de potassium

L'étude du système binaire, H_2O - B_2O_3.K_2O par Tolédano (21) a révélé trois hydrates. Le premier 1-1-8 avait été isolé dès 1921 par

Rosenheim et Leyser (6). L hydrate à $2,5H_2O$ est la phase stable de 24 à 195°C. Il donne naissance au monoborate à $0,5H_2O$, qui se décompose à 250°C en donnant le monoborate anhydre.

Le réexamen de ce système binaire n'a pas conduit à des résultats nouveaux. Signalons en passant qu'une formule à $2,66H_2O$ avait été proposée par Lehmann et Gaube (103); elle s'appuyait principalement sur l'idée que l'édifice cyclisé de l'anion $B_3O_6^{3-}$ des métaborates alcalins anhydres devrait se retrouver dans les sels hydratés. Cette vue n'est pas confirmée par les faits expérimentaux. Les métaborates hydratés semblent avoir une structure différente de celle des composés anhydres et former dans l'anion des groupes de quatreatomesde bore (104).

J'ai étudié aux basses températures le système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O. Ce travail a fait l'objet d'une thèse de 3éme cycle. (105) (106). Je résume brièvement les résultats obtenus qui, pour la région alcaline, sont représentés par la figure 24. L'hydrate à $8H_2O$ s'est révèlé dimorphe et la nouvelle variété 1-1-8β se montre la plus stable dans une grande partie du diagramme polythermique aux basses températures. La transformation $\alpha \rightleftarrows \beta$ s'observe à -30°C en A T D.

Depuis ce travail j'ai tracé une nouvelle isotherme à 0°C (figure 23). Elle a fait apparaitre (branche MN) un nouvel hydrate $B_2O_3.K_2O.9H_2O$ plus stable que les deux variétés du 1-1-8. Cette nouvelle espèce apparait après un séjour prolongé vers -5°C des solutions. Il s'ensuit qu'une partie des nappes représentées sur la figure 24 sont métastables. Le domaine de cette nappe n'a cependant pas été établi. Les résultats obtenus à 0°C figurent sur le tableau XX.

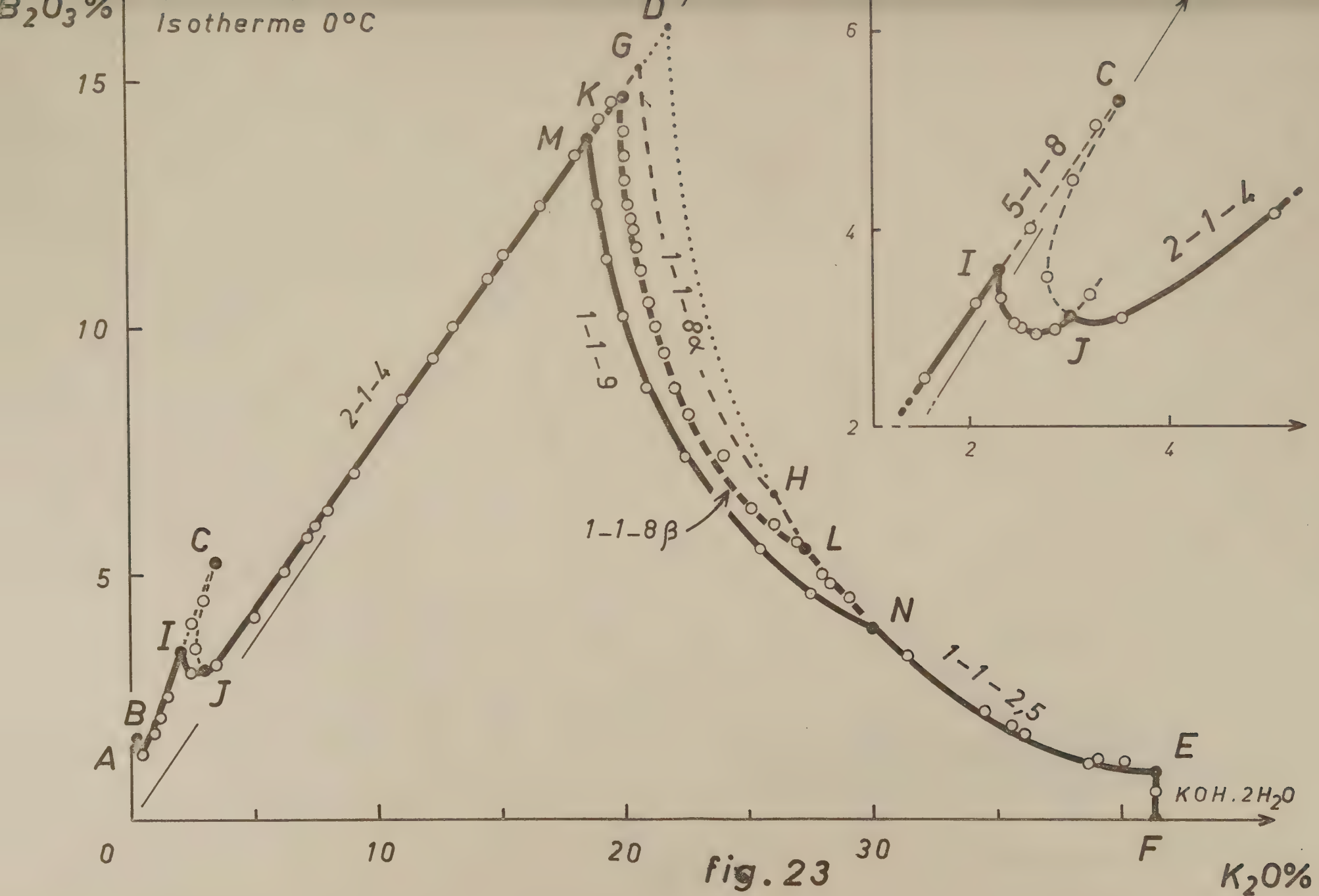
B_2O_3%
Isotherme 0°C
15
10
5
0
10
20
30
K_2O%
$KOH.2H_2O$
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M
N
2-1-4
1-1-9
1-1-8α
1-1-8β
1-1-2,5
6
4
2
2
4
5-1-8
2-1-4

fig. 23

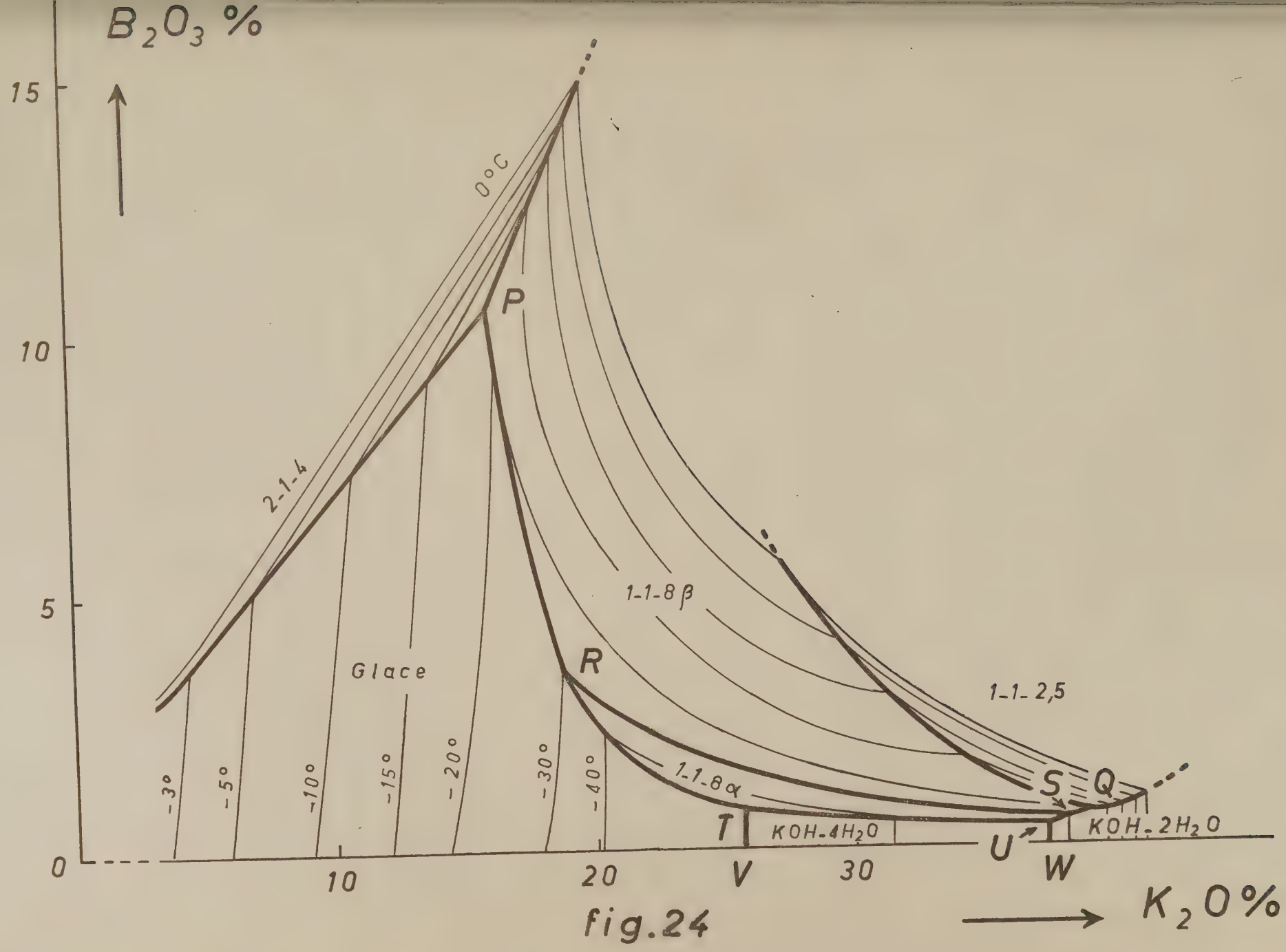
B_2O_3 %
15
10
5
0
0°C
2-1-4
P
1-1-8 β
R
1-1-2,5
Glace
-3°
-5°
-10°
-15°
-20°
-30°
-40°
1-1-8 α
S
Q
T
KOH-4H₂O
KOH-2H₂O
U
V
W
10
20
30
K_2O %

fig.24

CHAPITRE V

LES BORATES HYDRATES DE RUBIDIUM

LE SYSTEME TERNAIRE B_2O_3 - Rb_2O - H_2O

La première étude de ce système est due à Andrès (22) qui a tracé l'isotherme 18°C. Par la suite cette dernière fut reprise par Tolédano (21) qui ajouta celle à 80°C.

Le pentaborate est octohydraté ($5B_2O_3.Rb_2O.8H_2O$), et non décahydraté (6). Le diborate se présente sous forme de deux hydrates : à 5 et à $3H_2O$. De même le monoborate cristallise avec 8 et $2,5H_2O$. Mais ce dernier corps a été signalé comme étant un trihydrate (107). Enfin le pentaborate dibasique hexahydraté $5B_2O_3.2Rb_2O.6H_2O$, apparait sur l'isotherme 80°C.

Si l'ensemble de ces résultats présentait une certaine analogie avec ceux connus pour le potassium, il montrait cependant des différences, particulièrement dans le cas du pentaborate dibasique et du diborate. Or, l'examen des systèmes ternaires B_2O_3 - M_2O - H_2O, qui vient d'être exposé, a montré que la différence des degrés d'hydratation résultait de l'existence d'équilibres métastables et que l'apparition d'un comportement différent permettait de supposer que l'on était en présence de la manifestation d'une seule série d'équilibres. Il restait donc à amorcer le second tracé à l'aide d'une germination artificielle. C'est dans ce but que l'isotherme 100°C a été examinée.

L'ISOTHERME 100°C

Elle est représentée ici pour la première fois (figure 25 et tableau XXI).

Après la courbe AB qui concerne l'acide borique, c'est le pentaborate de rubidium octohydraté α (5-1-8 α) qui se manifeste en BC avec une solubilité congruente et un large domaine d'existence.

La branche CD est le lieu des solutions saturées en pentaborate dibasique hexahydraté $5B_2O_3.2Rb_2O.6H_2O$. Sa solubilité est nettement congruente. Il se manifeste facilement par destruction des équilibres métastables dus au pentaborate et au diborate .

La courbe DE est relative au diborate pentahydraté qui commence à présenter une solubilité en limite de congruence. Il se maintient aisément à l'état métastable (courbe en traits discontinus). Le long de la branche EF, c'est un hydrate inférieur du diborate qui se manifeste : le trihydrate.

Le monoborate de rubidium fait suite au diborate trihydraté. Il présente une très longue branche qui ne s'interrompt que pour donner la rubidine.

Les phases solides présentes dans ce tracé étaient attendues ; ce sont celles de l'isotherme 80°C. Les branches du pentaborate dibasique hexahydraté et du diborate trihydraté ont gagné aux dépens de celle du diborate pentahydraté.

Un second tracé a été obtenu à partir du pentaborate tétrahydraté. Ce dernier, préparé en tube scellé à 200°C a permis de réduire les durées d'agitation.

Le pentaborate tétrahydraté est mis en évidence pour la première fois. Il correspond aux composés équivalents du sodium, du

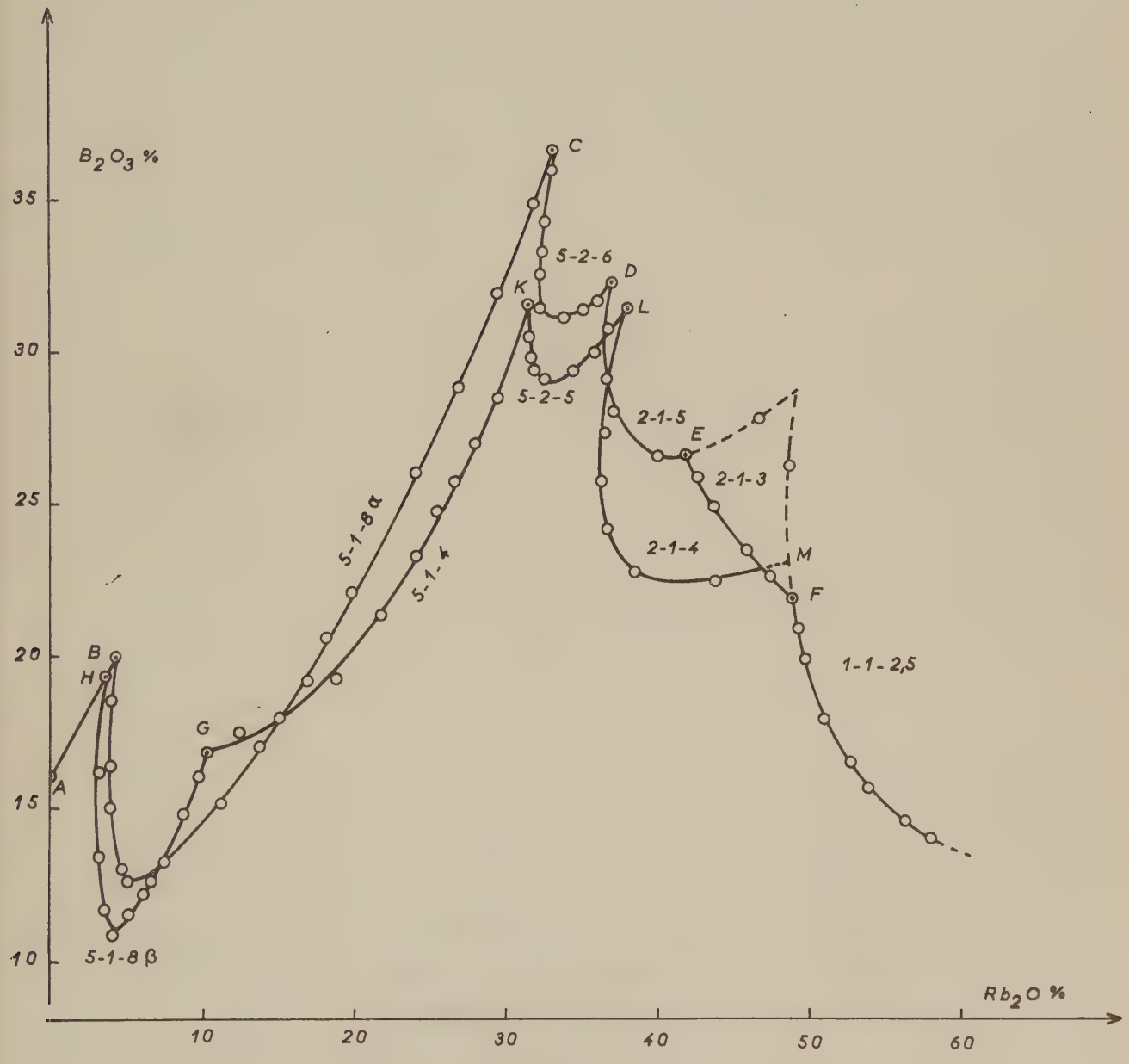
B_2O_3 %
35
30
25
20
15
10
C
5-2-6
D
K
L
5-2-5
2-1-5
E
1
2-1-3
2-1-4
M
F
1-1-2,5
5-1-8α
5-1-4
B
H
G
A
5-1-8β
Rb_2O %
10
20
30
40
50
60

fig. 25

potassium et de l'ammonium. Il est en équilibre avec les solutions saturées le long de la courbe HK. Une petite partie de cette branche est métastable, mais il n'a pas été observé d'équilibre entre le 5-1-4 et la phase stable 5-1-8α.

Par addition d'acide borique, une nouvelle branche HG se manifeste. La méthode des restes et des ensembles, montre qu'il s'agit d'un pentaborate octohydraté que j'ai dénommé β pour le différencier du pentaborate octohydraté précédent. Une grande partie de la branche relative au 5-1-8β constitue l'équilibre stable, elle se poursuit à l'état métastable pour rejoindre à l'invariant isotherme G le pentaborate tétrahydraté.

C'est un pentaborate dibasique qui fait suite le long de KL. Ce pentaborate dibasique s'est révèlé, par analyse, par thermogravimétrie et par application de la méthode des "restes", être un pentahydrate (équivalent aux sels d'Auger) : $5B_2O_3.2Rb_2O.5H_2O$. Il présente un équilibre plus stable que celui de l'hexahydrate, et se manifeste ici pour la première fois. Ce sel, refuse de céder la place au diborate pentahydraté et se maintient jusqu'au point L où un invariant isotherme métastable est obtenu.

Au delà, une précipitation brutale fait apparaitre le long de LM un nouveau composé : le diborate tétrahydraté. En l'absence du sel d'Auger, il refuse généralement de cristalliser, auquel cas il est remplacé par le diborate pentahydraté. Mais une longue agitation de solutions insaturées en diborate pentahydraté laisse précipiter le diborate à 4 molécules. Ce sel présente une branche de solubilité importante qui semble être en relation avec celle du monoborate à $2,5H_2O$ et qui ignore complètement celle du trihydrate. L'utilisation du carbonate de rubidium a limité l'étude de la région riche en Rb_2O, au delà de la composition du diborate.

L'étude du système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O à 100°C a montré l'existence de deux tracés. Le premier recoupe les résultats déjà obtenus

et fait participer aux équilibres liquide-solide le pentaborate octohydraté α, le pentaborate dibasique hexahydraté, les diborates à cinq et trois molécules d'eau. Le second a permis de mettre en évidence de nouveaux équilibres qui font intervenir le pentaborate octohydraté β et le pentaborate à $4H_2O$, le pentaborate dibasique à cinq molécules d'eau et le diborate tétrahydraté. Ces deux tracés aboutissent à la même phase : le monoborate à $2,5H_2O$.

Contrairement à ce qui se passe avec le potassium, le second tracé ne s'interrompt pas, puisque c'est le sel d'Auger qui est la phase stable. De même un ennéaborate dibasique ne s'est pas révèlé.

Comme pour le système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O, des essais à partir de préparation en milieu hydroalcoolique, laissent entrevoir l'existence d'un troisième tracé, mais très fortement métastable. La fugacité des équilibres n'a pas permis une étude systématique, même partielle, qui aurait permis l'identification des phases solides. Seuls quelques essais, permettent de penser que ce sont le tétraborate à $6H_2O$ et le triborate à $4H_2O$ qui interviennent dans les équilibres liquide-solide.

L'analogie entre les systèmes ternaires relatifs au potassium et au rubidium, qui semblait démentie dans les cas du pentaborate dibasique et du diborate, est confirmée. Cependant, si la nature des hydrates est identique, la configuration, la valeur des solubilités, les températures et les limites des domaines d'existence semblent être fonction du cation alcalin.

LES BORATES HYDRATES DE RUBIDIUM

La grande solubilité des sels de rubidium à température élevée, et leur prix, ont été un obstacle à une étude des systèmes eau-borates de rubidium. Par ailleurs, l'utilisation du carbonate de rubidium comme produit de base, a limité l'examen des sels. Seuls les pentaborates et les pentaborates dibasiques ont fait l'objet d'études détaillées.

Le pentaborate de rubidium

Etudié, par Tolédano (21), au moyen de l'analyse thermique sous pression, le système eau-pentaborate de rubidium a montré l'existence de trois hydrates. Trois invariants péritectiques se sont manifestés :

à 166°C 5-1-8 $\rightleftarrows$ 5-1-2 + liq à 52°/$_o$

à 262°C 5-1-2 $\rightleftarrows$ 5-1-1 + liq à 65°/$_o$

à 327°C 5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0 + liq à 67°/$_o$

L'examen de l'isotherme 100°C montre l'existence de deux autres pentaborates hydratés : l'octohydrate β et le tétrahydrate. La thermogravimétrie permet de constater la différence de comportement de ces divers pentaborates. L'octohydrate α se déshydrate d'une façon continue. Par contre, en opérant à partir de l'octohydrate β, le thermogramme manifeste d'importantes variations dans la vitesse de déshydratation. Le pentaborate tétrahydraté, obtenu en tube scellé, ou prélevé dans le système ternaire, présente trois paliers correspondants aux compositions 4,2 et 1 molécule d'eau.

L'étude à température croissante de la diffraction des rayons X confirme la formation successive de ces hydrates.

Des essais partiels d'A T D ont permis d'esquisser un diagramme d'équilibre qui se révèle proche de celui du pentaborate de potassium. Les équilibres qui apparaissent sont fonction du produit de départ. L'octohydrate α engendre les équilibres :

à 165°C 5-1-8α $\rightleftarrows$ 5-1-2 + liq (métastable)

à 320°C 5-1-2 $\rightleftarrows$ 5-1-1 + liq

à 370°C 5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0 + liq

L'octohydrate β diffère du précédent par la transition à 178°C :

5-1-8β $\rightleftarrows$ 5-1-2 + liq (métastable).

En partant du pentaborate tétrahydraté, deux phénomènes se manifestent :

à 280°C 5-1-4 $\rightleftarrows$ 5-1-1 + liq (métastable)

à 370°C 5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0 + liq

la transformation allotropique 5-1-8α $\rightleftarrows$ 5-1-8β, les transitions péritectiques 5-1-8β $\rightleftarrows$ 5-1-4 et 5-1-4 $\rightleftarrows$ 5-1-2 n'ont pas été observées. Les deux premiers équilibres nécessitent pour apparaître des méthodes moins dynamiques que l'analyse thermique. Le troisième est possible en présence d'un volume mort aux environs de 265°C.

Cette esquisse du système binaire peut expliquer les divergences avec le travail antérieur. Si la transition à 166°C entre le 5-1-8α et le 5-1-2 a été retrouvée à une température légèrement plus basse, celle observée à 265°C et interprétée comme la réaction 5-1-2 5-1-1, serait due à l'équilibre 5-1-4 $\rightleftarrows$ 5-1-2. Quant au phénomène à 327°C, attribué à la transition 5-1-1 $\rightleftarrows$ 5-1-0, il représente en réalité l'invariant 5-1-2 $\rightleftarrows$ 5-1-1. Le sel anhydre apparait à des températures plus élevées (370°C). Des essais à 80°C, ont montré que le pentaborate octohydraté β ne représentait plus la phase stable impliquant une transformation α $\rightleftarrows$ β située entre 100 et 80°C. Seule l'étude de la solubilité sous pression permettra de déterminer la température de la transition 5-1-8β $\rightleftarrows$ 5-1-4.

Le pentaborate dibasique

Le pentaborate dibasique hexahydraté a été mis en évidence par Tolédano qui l'a étudié par thermogravimétrie (21). Deux paliers étaient apparus pour le tri et le dihydrate. L'étude de l'isotherme 100°C a montré l'existence de deux pentaborates dibasiques de rubidium. L'hexahydrate a été retrouvé, le pentaborate dibasique à cinq molécules d'eau (équivalent au sel d'Auger) représente la phase stable.

L'étude thermogravimétrique de ce dernier sel montre deux paliers correspondant aux compositions du tri et du monohydrate comme pour tous les composés du type : $5B_2O_3.2M_2O.5H_2O$. Un examen radiocristallographique opéré lors de la déshydratation montre toujours le même diagramme de poudre, le départ des molécules d'eau donnant des corps amorphes.

La même étude pour l'hexahydrate présente les mêmes résultats. Deux paliers, pour le 3 et le $1H_2O$, se manifestent; le second est nettement moins marqué; le dihydrate (21) ne semble pas exister. Un examen radiocristallographique montre que, dès 160 C, le produit est amorphe avec la composition du trihydrate.

Des essais opérés en A T D à partir du pentahydrate, ne montrent qu'un seul phénomène à 335°C : le 5-2-5 est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 335°C où il donne le sel anhydre. Un tel comportement avait déjà été observé précédemment pour les pentaborates dibasiques de sodium et de potassium.

Si l'on part de l'hexahydrate, les équilibres sont moins nets. On peut en déceler trois qui peuvent être interprétés comme les transitions :

à 160°C	5-2-6	$\rightleftarrows$	5-2-3 + liq
à 315°C	5-2-3	$\rightleftarrows$	5-2-1 + liq
à 375°C	5-2-1	$\rightleftarrows$	5-2-0 + liq

Les phénomènes sont cependant beaucoup moins marqués et les mélanges nécessiteraient des recuits. Malheureusement, ces derniers conduisent tous à la cristallisation du pentahydrate, qui constitue le domaine stable le plus important.

CHAPITRE VI

LES BORATES HYDRATES DE CESIUM

LE SYSTEME TERNAIRE B_2O_3 - Cs_2O - H_2O

En 1931, l'isotherme 18°C du système ternaire B_2O_3 - Cs_2O - H_2O a été tracée par Andrès (22). Trois phases salines s'étaient manifestées : (1-1-7), (2-1-5) et (5-1-8).

En 1966, une étude détaillée de ce ternaire a été réalisée par Kocher (24). Les isothermes 0, 30, 56, 80 et 100°C ont permis de dresser un diagramme polythermique comportant sept nappes qui sont celles :

- des deux monoborates octohydratés : $B_2O_3.Cs_2O.8H_2O$ α et β
- du monoborate dihydraté : $B_2O_3.Cs_2O.2H_2O$
- du diborate pentahydraté : $2B_2O_3.Cs_2O.5H_2O$
- du diborate dihydraté : $2B_2O_3.Cs_2O.2H_2O$
- du pentaborate dibasique heptahydraté : $5B_2O_3.2Cs_2O.7H_2O$
- du pentaborate octohydraté : $5B_2O_3.Cs_2O.8H_2O$.

Les autres systèmes ternaires B_2O_3 - M_2O - H_2O, ayant révélé plusieurs manifestations isothermes , l'étude de l'isotherme 100°C a été reprise.

L'ISOTHERME 100°C

Cinq sels intervenaient dans les équilibres liquide-solide.

L'examen que j'ai entrepris (figure 26) était limité à une certaine zone de compositions en raison de l'utilisation du carbonate de césium. Il a permis de retrouver trois de ces sels qui sont (5-1-8α) courbe BC, (5-2-7) courbe CD et (2-1-5) courbe DE.

Le pentaborate et le diborate de césium peuvent se maintenir, le long des branches CC' et DD', à l'état métastable retardant l'apparition du pentaborate dibasique. L'invariant isotherme vers C' D' n'a pu être obtenu, les solutions prennent en masse rapidement.

Toutes ces phases, à solubilité congruente présentent de larges domaines et constituent le premier tracé isotherme représenté sur la figure 26 (tableau XXII). Il confirme les résultats de Kocher (24).

Un second tracé isotherme a été amorcé, comme dans le cas du rubidium. L'octohydrate α, recuit en tube scellé à 200°C, a permis d'obtenir le pentaborate tétrahydraté de césium analogue aux autres tétrahydrates (Na, K, Rb, NH_4). Introduit dans le système ternaire, il s'est révélé être en équilibre avec les solutions saturées le long de la branche KL.

Par addition d'acide borique, une nouvelle courbe HK s'est manifestée. On est en présence d'un nouveau pentaborate octohydraté que j'ai dénommé β pour le différencier du sel mis en évidence le long de BC sur le premier tracé isotherme. Une grande partie de cette branche HK est en équilibre stable; elle se poursuit à l'état métastable pour rejoindre au point K le pentaborate tétrahydraté.

La longue branche KL, relative au tétrahydrate, s'est révélée en grande partie métastable. Une agitation prolongée fait précipiter une nouvelle phase qui se manifeste le long de MN. La méthode des ''restes'' précise la nature de ce sel : un pentaborate trihydraté qui par addition d'acide borique est en relation au point M avec le pentaborate octohydraté α et au point N avec le diborate de césium pentahydraté.

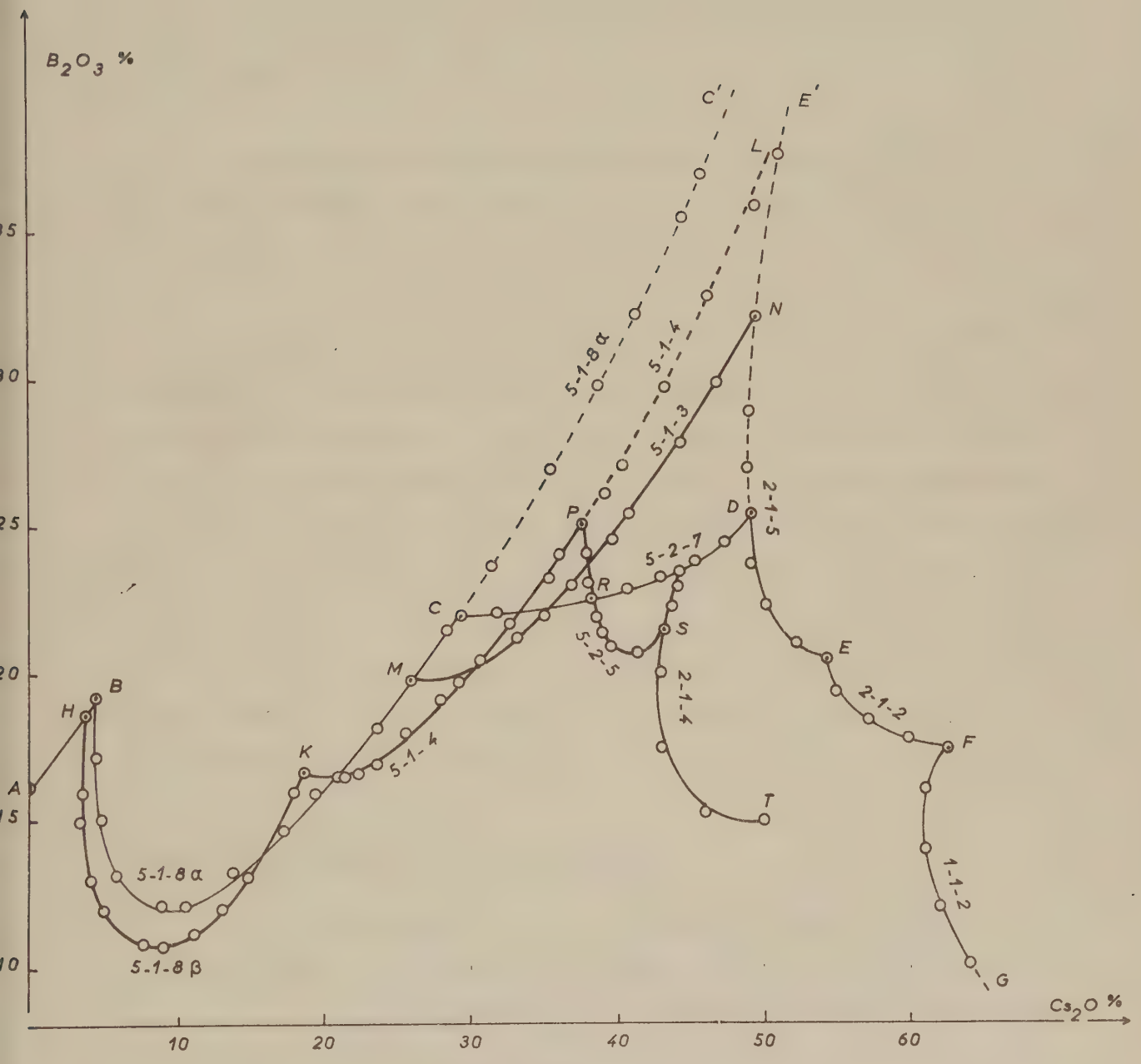
B_2O_3 %
Cs_2O %
10
20
30
40
50
60
A
B
C
C'
D
E
E'
F
G
H
K
L
M
N
P
R
S
T
5-1-8 α
5-1-8 β
5-1-4
5-1-3
5-2-7
5-2-5
2-1-5
2-1-4
2-1-2
1-1-2

fig. 26

Cependant ce passage des équilibres du 5-1-4 à ceux du 5-1-3 ne représente qu'une première possibilité. Généralement les solutions saturées en équilibre avec le tétrahydrate se prennent en masse et précipitent le long de PS un nouveau sel qui s'est révélé être le pentaborate dibasique pentahydraté. Le pentaborate dibasique heptahydraté n'a jamais été obtenu à partir du tétrahydrate; par contre il semble se former à partir du 5-2-5 au point R.

Au delà de S, une nouvelle branche ST est obtenue. Je l'ai attribuée au diborate tétrahydraté; mais les examens sont trop partiels pour permettre une conclusion définitive.

Comme pour le système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O, des essais à partir de préparations en milieu hydroalcoolique, laissent entrevoir un troisième tracé, mais très fortement métastable. On peut penser que ce sont le tétraborate et le triborate qui interviennent dans les équilibres. Cela est d'autant plus probable qu'une publication récente (44) a signalé l'existence de nouveaux types de borates de césium préparés par hydrolyse alcaline, en milieu organique. Il s'agit du pentaborate tétrahydraté (5-1-4); du tétraborate pentahydraté (4-1-5); du triborate tétrahydraté (3-1-4); du pentaborate tribasique hexahydraté (5-3-6); du dodécaborate à $11H_2O$ (12-1-11).

LES BORATES HYDRATES DE CESIUM

Tout comme dans le cas des sels de rubidium, la grande solubilité et le prix élevé des sels de césium, ont été un obstacle à une étude détaillée des systèmes eau-borates de césium. Seules des examens thermogravimétriques ont été faits sur le pentaborate, le pentaborate dibasique et le diborate.

Le pentaborate de césium

Une étude partielle du système binaire a été réalisée par Kocher (24). Elle a confirmé l'existence des deux hydrates à 8 et à $2H_2O$ déjà signalés (22) (108).

La thermogravimétrie a permis de constater la différence de comportement des divers pentaborates de césium. L'octohydrate α se déshydrate d'une façon continue; mais à partir de l'octohydrate β, le thermogramme présente des variations dans la vitesse de déshydratation. Le pentaborate tétrahydraté, montre quatre paliers correspondants aux compositions 4, 3, 2 et 1 molécule d'eau. Le trihydrate présente, quant à lui, trois paliers en relation avec le tri, le di et le monohydrate. Les espèces mises en évidence ont été caractérisées par leur diagramme de poudre. Le monohydrate a nécessité de longs recuits en tube scellé pour ne donner d'ailleurs que des clichés peu nets.

Le pentaborate trihydraté représente un nouveau type d'hydrate alcalin, identique à celui qui a été mis en évidence dans le système ternaire B_2O_3 - Tl_2O - H_2O par Touboul (28).

Le pentaborate dibasique

Le pentaborate dibasique heptahydraté mis en évidence par Kocher (24) a été étudié par thermogravimétrie. Un seul palier s'était manifesté correspondant au trihydrate.

L'étude de l'isotherme 100°C a montré l'existence de deux pentaborates dibasiques. L'heptahydrate a été retrouvé; le pentahydrate représente une nouvelle phase stable. L'étude thermogravimétrique présente pour les deux sels les mêmes étapes : ils donnent le tri et le monohydrate. L'examen des équilibres à 100°C, montre un invariant isotherme R entre l'hepta et le pentahydrate peu éloigné de la direction du sel. Le système binaire doit présenter des analogies avec celui que fournit le pentaborate dibasique de sodium.

Les recuits opérés en tubes scellés conduisent au pentahydrate qui représente la phase la plus stable, au dessus de 100°.

Le diborate de césium

Le système binaire eau-diborate a été étudié par analyse thermique et solubilité sous pression par Kocher (24). Deux hydrates se

sont manifestés : le penta et le dihydrate. L'étude thermogravimétrique opérée sur des "restes", obtenus à 100°C a présenté 3 paliers qui correspondent au di et au monohydrate. Ce dernier n'est pas apparu dans les études précédentes. Son existence est confirmée par radiocristallographie; des recuits en tube scellé ont permis de l'obtenir au delà de 230°C. Aussi la transition observée à 230°C (24) et interprétée comme étant le passage à l'anhydre, doit être en réalité :

$$2\text{-}1\text{-}2 \rightleftarrows 2\text{-}1\text{-}1 + \text{liq à } 82\,\%$$

Le monohydrate, au voisinage de 300°C donne la transition :

$$2\text{-}1\text{-}1 \rightleftarrows 2\text{-}1\text{-}0 + \text{liq à } 90\,\%$$

Le diborate trihydraté (mis en évidence avec le lithium, le potassium, le rubidium) ne semble pas se manifester dans le cas du césium.

CHAPITRE VII

LES BORATES HYDRATES D'ARGENT

LE SYSTEME TERNAIRE B_2O_3 - Ag_2O - H_2O

Une partie de l'isotherme 19°C du système ternaire B_2O_3 - Ag_2O - H_2O a été tracé en 1930 par Rollet (25). Depuis lors, une contribution à l'étude systématique des borates d'argent en solution dans l'eau a été apportée par Sadeghi (26). Ce travail comportait le tracé de plusieurs isothermes qui ont permis de préciser la nature et le domaine de stabilité des espèces chimiques, existant sous la pression atmosphérique. Cinq nappes ont été délimitées. Deux borates d'argent se manifestent : le diborate d'argent dihydraté, déjà signalé, et le pentaborate dibasique pentahydraté (équivalent des sels d'Auger alcalins), qui n'apparait qu'au dessus de 50°C; tous deux sont à solubilité non congruente.

Contrairement aux résultats obtenus dans l'étude des systèmes ternaires B_2O_3 - M_2O - H_2O, on constate l'absence du monoborate et du pentaborate monobasique qui sont pourtant les borates les plus courants des cations alcalins.

Une étude récente du système ternaire B_2O_3 - Tl_2O - H_2O par Touboul (28)(29), a conduit au tracé de deux diagrammes polythermiques représentant les équilibres stables et métastables. Le pentaborate octohydraté, pourtant l'un des borates les plus aisément préparés par cristallisation à partir des solutions aqueuses, est métastable; il est remplacé dans les équilibres stables par le pentaborate dibasique. Par contre un pentaborate trihydraté se manifeste à l'état stable dans les isothermes 64, 78 et 100°C.

Il y avait donc interêt à reprendre l'étude des borates d'argent afin de vérifier si l'absence d'un pentaborate monobasique hydraté ne résultait pas de la destruction d'équilibres métastables au profit du sel d'Auger. L'examen de l'isotherme 100°C a donc été repris.

L'ISOTHERME 100°C

Dans les précédentes études (25) (26), le produit de base était le diborate hydraté. Il était obtenu par addition du nitrate d'argent à une solution concentrée d'acide borique et de borax; le rapport moléculaire B_2O_3 / Na_2O était voisin de 13 pour éviter la précipitation d'oxyde d'argent (25). Le diborate peu soluble précipitait.

Cette préparation a été abandonnée. J'ai obtenu le diborate d'argent par simple action d'une solution d'acide borique sur l'oxyde d'argent en proportions stoechiométriques. Le mélange réactionnel est agité et chauffé à 100°C pendant quelques heures. La solution refroidie laisse précipiter un mélange de diborate et d'acide borique. Une simple addition d'eau distillée au mélange réactionnel permet d'éliminer l'excès d'acide borique. Le pentaborate dibasique est préparé à partir d'un mélange de diborate et d'acide borique en proportions adéquates. L'agitation, la filtration, le lavage doivent être opérés au dessus de 60°C. Les phases solides, ainsi obtenues, ont été utilisées pour l'examen de l'isotherme 100°C.

La figure (27) représente cette isotherme et le tableau (XXIII) groupe les résultats obtenus. Les compositions sont données en pourcentage pondéral d'oxyde d'argent et d'anhydride borique. Les phases solides qui interviennent dans les équilibres à cette température sont l'acide borique (le long de la branche AB), le pentaborate dibasique à cinq molécules d'eau (responsable de la courbe BC), le diborate dihydraté (CD) et l'oxyde d'argent (DE). Ces résultats recoupent totalement ceux déjà obtenus. Les valeurs de solubilité sont légèrement différentes dans les régions riches en acide borique. Avant de conclure à l'inexistence du pentaborate et du monoborate d'argent, il restait à examiner le système ternaire à des température plus élevées. L'isotherme 130°C a été choisie.

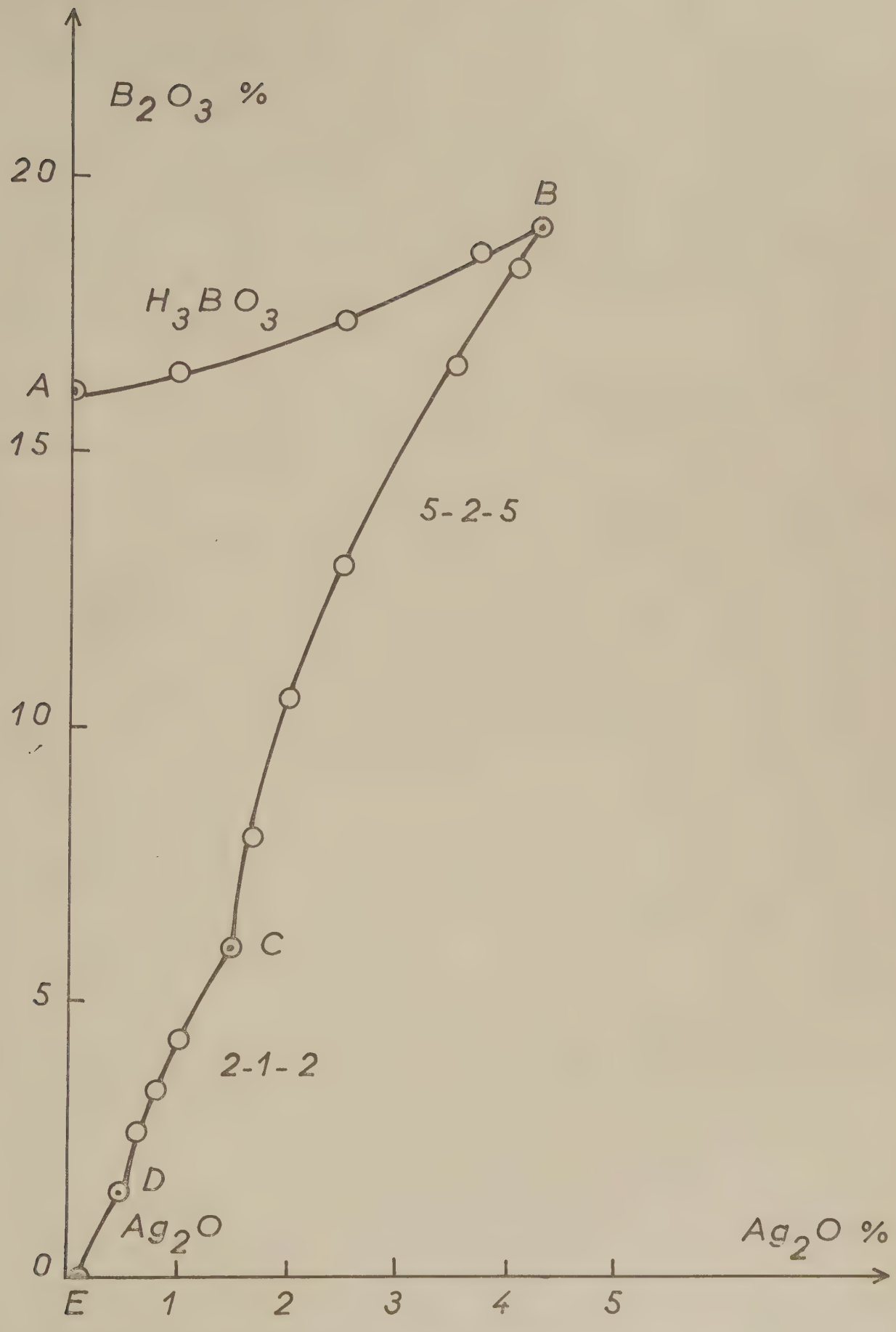

fig. 27

L'ISOTHERME 130°C

Pour tracer cette isotherme j'ai utilisé la simple technique des tubes scellés. Les résultats obtenus ont été controlés en différents points par des mesures dans l'autoclave à solubilité sous pression. Au cours de ces essais, c'était d'ailleurs la nature de la phase solide qu'il importait plus particulièrement de connaître, notamment sa composition et son cliché de diffraction de rayons X.

La figure (28) représente cette isotherme et le tableau (XXIV) groupe les résultats obtenus. Six branches se sont manifestées .

Après la courbe AB qui concerne l'acide borique, c'est le pentaborate monobasique trihydraté $5B_2O_3.Ag_2O.3H_2O$ qui est présent le long de BC. L'application de la méthode des restes, l'analyse thermogravimétrique et radiocristallographique, ne laissent pas de doute sur la composition et la nature de ce borate qui apparaît pour la première fois dans ce travail. La faible ampleur de la branche de solubilité montre que le pentaborate trihydraté possède un domaine restreint. Des essais à des températures plus basses : 110 et 120°C confirment que le pentaborate trihydraté ne commence à se manifester qu'aux environs de 105°C (figure 29). Le pentaborate trihydraté n'apparaît pas à 100°C; les ensembles préparés à partir de ce sel et examinés à 100°C, donnent toujours l'invariant isotherme (acide borique + sel d'Auger).

La courbe CD de la figure 28 est le lieu des solutions saturées en pentaborate dibasique pentahydraté $5B_2O_3.2Ag_2O.5H_2O$, déjà présent à 100°C.

La branche DE est relative au diborate monohydraté qui se manifeste dans les équilibres stables du système ternaire pour la première fois. La nature de la phase solide n'a pu être définie que par examen radiocristallographique. Le diborate d'argent dihydraté (2-1-2), est encore présent dans les équilibres mais ne se manifeste que sur une très courte branche EF.

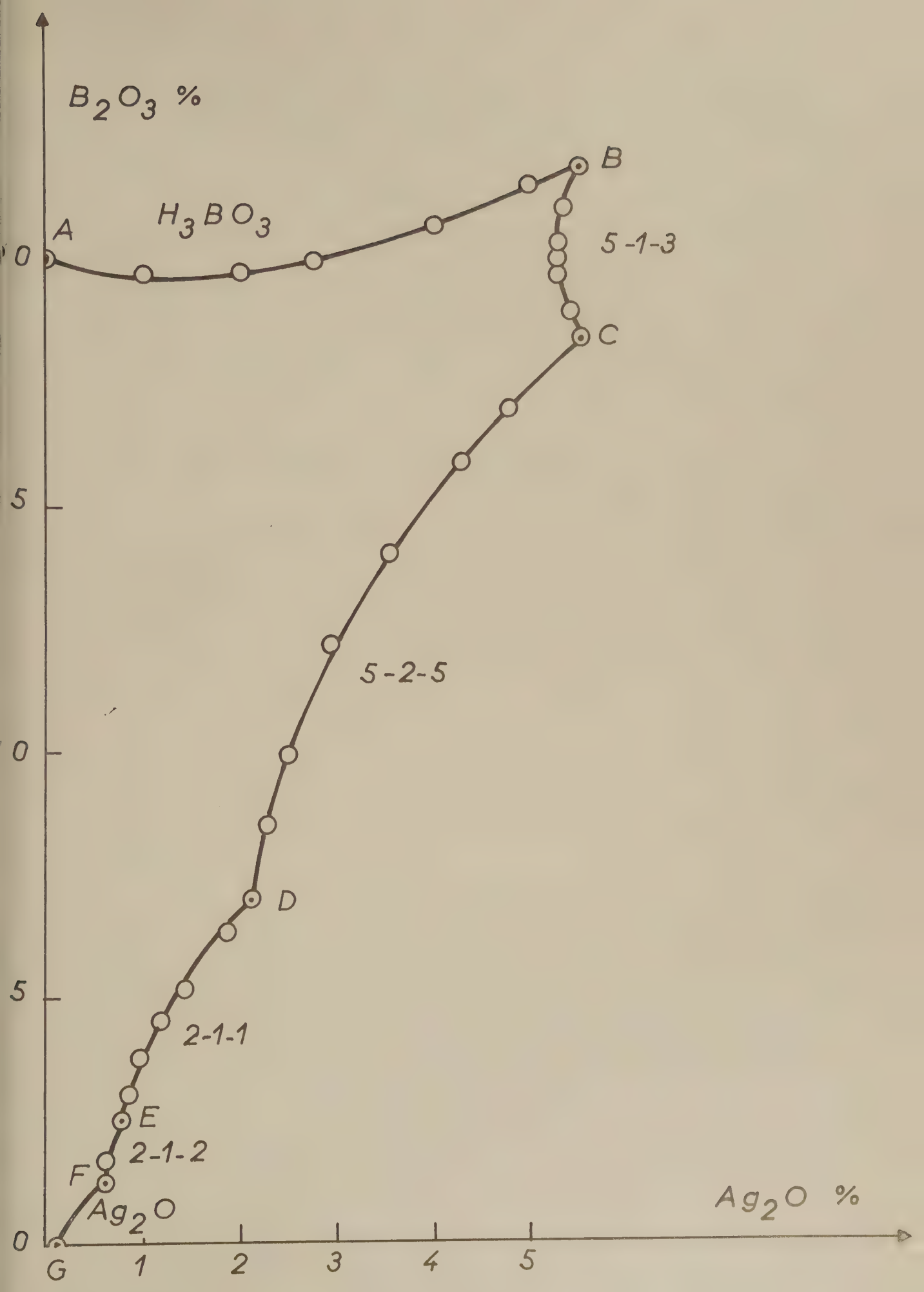

fig. 28

L'oxyde d'argent présente toujours une très faible solubilité et sa courbe de solubilité FG est confondue avec celle de 100°C.

Ces résultats complètent ceux obtenus à 100°C : le pentaborate dibasique pentahydraté, le diborate dihydraté sont encore présents à 130°C. L'apparition du pentaborate monobasique trihydraté constitue le résultat le plus important à 130°C. Cependant, le monoborate d'argent ne s'étant pas manifesté, j'ai entrepris l'examen du système ternaire au-dessus de 130°C, dans la zone de compositions correspondant à ce sel.

LE SYSTEME TERNAIRE AU DESSUS DE 130°C

Les températures 150, 180, 200, 250 et 300°C ont été choisies. Aux deux premières, c'est le diborate monohydraté qui est présent. A 200°C, une phase nouvelle apparaît qui s'est révèlée être un monoborate monohydraté : $B_2O_3.Ag_2O.H_2O$. Les valeurs de la solubilité sont à peine supérieures à celles obtenues à 130°C. Cependant la nature de la phase solide est totalement différente.

Un monoborate hemihydraté avait été signalé (26). Aussi ai-je poursuivi l'examen du système ternaire à 250 et 300°C. Une nouvelle phase, rouge, a été mise en évidence et définie comme un monoborate tribasique anhydre (1-3-0).

Les équilibres stables du système ternaire $B_2O_3 - Ag_2O - H_2O$ ont permis de mettre en évidence la participation aux équilibres liquide-solide de quatre nouveaux sels : le monoborate tribasique anhydre, le monoborate monohydraté, le diborate monohydraté, le pentaborate trihydraté. L'analogie avec le système ternaire $B_2O_3 - Tl_2O - H_2O$ (29) est assez frappante. Ce dernier système montre en effet, mais à des températures plus basses, le monoborate tribasique anhydre, le monoborate monohydraté, le diborate dihydraté, le pentaborate dibasique, le pentaborate trihydraté (isotherme 100°C).

Je pouvais dès lors penser que l'analogie observée était susceptible de s'étendre aux températures inférieures (30°C) avec mise en

évidence des degrés d'hydratation différents, notamment pour le penta et le diborate qui, chez le thallium, présentent respectivement l'octo et l'hexahydrate. Tous les essais se sont révèlés inefficaces; les ensembles préparés et les recuits opérés ont conduit au diborate dihydraté, ou au pentaborate dibasique pentahydraté, ou à des mélanges.

LES BORATES HYDRATES D'ARGENT

Tous les composés mis en évidence présentent une solubilité non congruente; l'examen des systèmes eau-borates d'argent devenait impossible. Il restait dès lors à étudier ces phases solides. L'analyse thermogravimétrique a été utilisée. Quand des recoupements avec les examens radiocristallographiques, sont obtenus, les thermogrammes peuvent conduire à des résultats valables.

Le pentaborate d'argent

Le pentaborate est un sel alcalin courant. Avec l'argent il n'est mis en évidence dans le système ternaire qu'au dessus de 100°C. Sa solubilité est non congruente.

Dans le but de délimiter sa nappe, les isothermes partielles 120, 110°C ont été tracées dans les mêmes conditions qu'à 130°C. La figure (29) et le tableau (XXV) groupe les résultats obtenus.

L'analyse thermogravimétrique, à partir d'un ''reste'' obtenu sur l'isotherme 130°C, fournit trois paliers. Jusqu'à 150°C, c'est le pentaborate trihydraté qui est présent. Une déshydratation partielle conduit au dihydrate qui subsiste jusqu'à 300°C. Puis une perte brutale de deux molécules d'eau donne un produit anhydre.

Des essais à 200°C dans le système ternaire, montrent qu'à cette température le dihydrate a remplacé totalement le trihydrate. Les diagrammes de poudre et le thermogramme obtenus à partir du dihydrate

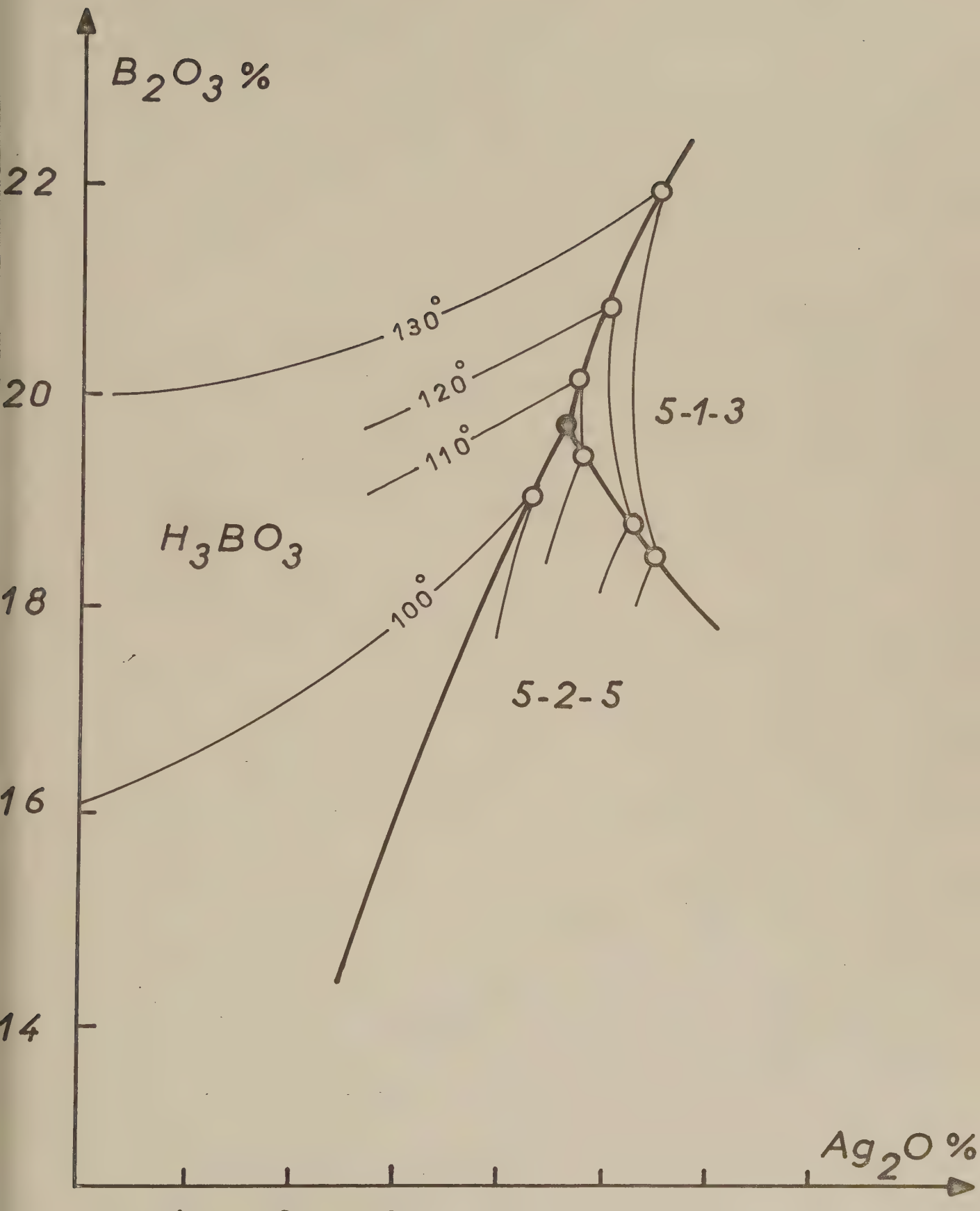

fig. 29

confirment des résultats obtenus précédemment. Le monohydrate ne semble pas se manifester malgré des recuits.

Le produit anhydre obtenu est bien cristallisé et donne à l'analyse chimique la composition du pentaborate anhydre. L'examen aux rayons X fournit le même cliché que celui déjà proposé pour le tétraborate d'argent α.

La question de l'appartenance de ce cliché se posait. Dans le système binaire anhydre : B_2O_3 - Ag_2O le pentaborate d'argent est absent (26 et 109). J'ai entrepris quelques essais dans une petite région de ce binaire en utilisant l'analyse thermique sous courant d'oxygène. Il semble que le pentaborate s'y manifeste par une péritexie à 720°C. Une nouvelle investigation de ce système est en cours.

Le pentaborate dibasique

Ce sel apparaît au dessus de 50°C dans le système ternaire; son domaine s'élargit considérablement aux dépens du diborate, mais partout il offre une solubilité non congruente. L'étude thermogravimétrique d'un "reste", rapidement essoré, présente des étapes, au cours de la déshydratation, avec deux paliers correspondant à un tri et un monohydrate. Le composé est anhydre aux environs de 350°C, il est amorphe aux rayons X.

Les essais dans le système ternaire en tubes scellés montrent que jusqu'à 300°C, c'est le pentahydrate qui est le composé stable. Le maintien à l'état stable de ce sel d'Auger, l'impossibilité d'obtenir par recuit le trihydrate et le monohydrate, n'ont pas permis, pour le moment, d'identifier les deux hydrates inférieurs. Les produits obtenus par déshydratation sont en effet amorphes. En poursuivant la montée de la température au delà de 550°C; le produit cesse d'être amorphe et l'analyse cristallographique donne un spectrogramme X présentant quelques raies du diborate. Selon toute probabilité il s'agit d'un triborate, qui ne s'est pas manifesté dans le binaire B_2O_3 - Ag_2O (26) (109) . Une addition d'acide borique

(calculée) au pentaborate dibasique hydraté, une déshydratation jusqu'à 500°C suivie d'un léger recuit permet d'éliminer les raies du diborate et donne le même spectrogramme X, différent de celui du tétraborate d'argent α ou β. Un tel comportement a déjà été noté dans le système binaire B_2O_3 - Tl_2O (28) (29).

Le diborate

Déjà préparé (25) sous forme d'un dihydrate et retrouvé dans le système ternaire, il est le seul borate stable aux basses températures. L'analyse thermogravimétrique présente un palier dans la déshydratation qui correspond au monohydrate (26). Ce dernier sel est présent dans les équilibres liquide-solide dès 120°C ce qui confirme le résultat thermogravimétrique. La déshydratation de cet hydrate conduit à un corps amorphe. Un chauffage aux environs de 300 ou 350°C, mais sous courant d'oxygène, facilite la cristallisation du produit anhydre; l'examen cristallographique fournit le spectre déjà connu (26).

Le monoborate

Il a été signalé à diverses reprises (110) à (117) et obtenu à l'état hydraté par double décomposition en ajoutant du nitrate d'argent à une solution concentrée de monoborate alcalin (110). Ce corps est hydraté et correspondrait à la formule $B_2O_3.Ag_2O.1,5H_2O$. D'autres hydrates ont été signalés à 1 et $0,5H_2O$, mais un seul s'est manifesté par synthèse en tube scellé, il s'agit du monohydrate décrit par Rose (110).

Soumis à l'analyse thermogravimétrique, ce composé présente un seul palier jusqu'à 300°C où il commence à perdre sa molécule d'eau. La fin de la déshydratation se confond avec un départ d'oxygène. Un recuit en tube scellé permet d'éviter le départ d'oxygène et conduit au monoborate anhydre.

Le monoborate monohydraté n'est pas stable au dessous de 200°C. A 100°C il donne un mélange de diborate et d'oxyde d'argent. Ces deux corps ont été caractérisés par leur diagramme de rayons X.

Le monoborate tribasique

Ce sel, analogue au monoborate tribasique de thallium I, est mentionné ici pour la première fois. Il est préparé en tube scellé à 300°C, et semble participer aux équilibres liquide-solide du système ternaire dès 250°C. Il se révèle anhydre et l'analyse thermogravimétrique manifeste seulement un départ d'oxygène vers 300°C.

RESUME et CONCLUSIONS

Les solutions des borates donnent volontiers des équilibres métastables persistants. L'introduction de germes permet dans certains cas de conduire à un équilibre liquide-solide déterminé. C'est dans cette optique que les systèmes ternaires :

$$H_2O - B_2O_3 - M_2O$$

(où M représente les cations Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ et Ag^+) ont été étudiés à nouveau en choisissant l'isotherme 100°C.

L'examen de cette isotherme chez les ternaires comportant les cations alcalins a montré qu'il était possible d'obtenir plusieurs tracés indépendants. Ceux-ci peuvent se recouper, mais semblent s'ignorer. Sur l'un des tracés on est en présence d'une série naturelle d'équilibres, les phases solides découlant les unes des autres par simple changement de la composition du milieu. L'autre tracé comporte des phases différentes qui sont aussi en relation entre-elles et constituent une nouvelle série.

Les points invariants isothermes, où les tracés se recoupent devraient permettre de passer d'une série à l'autre, mais ces invariants font souvent défaut, ce qui signifie que les deux phases solides en cause ne semblent pas admettre la cohabitation avec une phase solution commune. De tels faits avaient déjà été signalés (par exemple : Borax et Kernite).

Avec le système ternaire du cation Li^+ deux tracés apparaissent. Le premier comporte les phases : (5-1-10), (5-2-7), (2-1-3) et (1-1-4). Le second : (2-1-2), (1-1-1) et (1-2-1). Plusieurs de ces phases solides sont nouvelles (un tableau général les regroupera plus loin).

Le système ternaire du cation Na^+ montre aussi deux tracés. Tous les composés observés étaient déjà connus.

Le système ternaire du cation K^+ donne trois tracés de l'isotherme 100°C, avec respectivement les séries de phases solides suivantes :

(5-1-8α), (5-2-5), (2-1-4), (2-1-2) et (1-1-2,5); (5-1-4), (9-2-11), (5-2-6), (5-2-3), (2-1-5) et (2-1-3); (4-1-6), et (3-1-3).

Les phases des deux dernières séries sont nouvelles. D'autres isothermes (0-30-56 et 80°C) ont été examinées. Elles mettent en évidence deux variétés du (1-1-8) ainsi qu'une phase (1-1-9).

Avec les ternaires relatifs au rubidium et au césium, deux tracés apparaissent et, peut être aussi, un troisième fortement métastable. Là encore des espèces nouvelles se sont manifestées.

Dans le cas du ternaire impliquant le cation Ag^+, l'isotherme 100°C n'a fourni qu'un seul tracé; lequel confirme les résultats antérieurs. Cependant l'étude à des températures plus élevées a révèlé l'existence du pentaborate inconnu jusqu'à présent.

Les systèmes binaires eau-borates ont été examinés sous pression dans une large zone de température, chaque fois que la solubilité congruente a rendu l'étude possible. Pour le rubidium et le césium l'obstacle a résidé dans une pénurie de produits coûteux.

Comme dans le cas des systèmes ternaires les binaires montrent des successions d'équilibres qui différent selon la phase solide de départ. Pour citer un exemple le pentaborate de potassium octohydraté α ou β donne un équilibre avec le dihydrate; alors que le tétrahydrate aboutit à l'équilibre avec le monohydrate.

Les binaires sont ici regroupés par type de sel avec une mise en évidence des résultats nouveaux.

Pentaborates. Pour ces composés des cations alcalins les systèmes binaires ont été dressés jusqu'à des températures de l'ordre de 400°C. Les domaines des différents hydrates et leur stabilité ont été précisés. Dans le cas de K^+ de Rb^+ et de Cs^+ une seconde variété (β) de l'octohydrate, ainsi qu'un tétrahydrate se sont manifestés.

Pentaborates dibasiques. Seuls les sels de Na et de K ont permis l'établissement du système binaire. Dans le cas du sodium, le sel d'Auger ($5H_2O$) représente la phase stable entre 85 et 325°C, et ignore les autres hydrates. L'Ezcurrite ($7H_2O$) est stable de 56 à 85°C. Le trihydrate entièrement métastable, et le monohydrate ne peuvent être obtenus qu'à partir de l'heptahydrate.

Enneaborates dibasiques. Le système binaire accessible était celui du sodium. Il a révèlé la présence de deux variétés de l'hydrate à $11H_2O$.

Diborates. L'étude du binaire eau-diborate de lithium a précisé l'inexistence d'hydrates supérieurs à $3H_2O$ signalés par quelques auteurs. Les phases solides sont les suivantes : (2-1-3), (2-1-2) (2-1-1) et (2-1-0).

Avec le diborate de sodium, le système binaire a été établi pour la première fois au dessus de 100°C. Les phases stables hydratées comportent 10 - 4 - 2 et $1H_2O$. L hydrate à $5H_2O$ (Tincalconite) est entièrement métastable. Ces espèces étaient déjà connues mais leurs domaines ont été précisés.

Monoborates. C'est aussi dans le cas du lithium et du sodium que les systèmes binaires ont pu être abordés. Le dihydrate du sel de sodium ne se manifeste pas, contrairement aux indications anciennes, car le sel (1-1-4) conduit directement au composé (1-1-1).

Les principaux résultats qui viennent d'être exposés ont déjà fait l'objet de publications (118 à 124) avant la présentation de ce mémoire.

Le tableau suivant réunit les espèces chimiques nouvelles, mises en évidence au cours de ce travail

type de borate	Nombre de molécules H_2O des espèces nouvelles	Rectification de formules
$5B_2O_3.K_2O$	8 (β) et 4	
$5B_2O_3.Rb_2O$	8 (β) et 4	
$5B_2O_3.Cs_2O$	8 (β) 4, 3 et 1	
$5B_2O_3.Ag_2O$	3, 2 et 0	
$5B_2O_3.2Li_2O$	7 et 5	
$5B_2O_3.2K_2O$	6	
$5B_2O_3.2Rb_2O$	5 et 1	le $2H_2O$ n'existe pas
$5B_2O_3.2Cs_2O$	5 et 1	
$9B_2O_3.2Na_2O$	11 (β)	
$9B_2O_3.2K_2O$	11	
$4B_2O_3.K_2O$	6	
$3B_2O.K_2O$	3	
$2B_2O_3.Li_2O$	2 et 1	le 5 et le $4H_2O$ n'existent pas
$2B_2O_3.K_2O$	5 et 3	
$2B_2O_3.Rb_2O$	4	
$2B_2O_3.Cs_2O$	4 et 1	
$B_2O_3.Na_2O$		le $2H_2O$ n'existe pas
$B_2O_3.K_2O$	9 et 8 (β)	
$B_2O_3.Ag_2O$	1 et 0	les 1, 5 et 0, 5 n'existent pas
$B_2O_3.2Li_2O$	1	
$B_2O_3.3Ag_2O$	0	

La plupart des espèces ont été identifiées par l'examen radiocristallographique, ce qui a conduit souvent à rectifier des diagrammes de poudre, attribués hâtivement à d'autres composés, dans le fichier publié par Am. Soc. Testings Materials (125).

En conclusion, les borates alcalins paraissaient jusqu'à présent les sels les mieux connus de l'acide borique. Mais le nombre des espèces hydratées restait limité. Les résultats acquis au cours de ce travail montrent que de nombreux édifices anioniques de types divers peuvent en milieu aqueux constituer des phases solides conduisant à de nouveaux équilibres, les uns plus stables, d'autres plus métastables que ceux déjà établis.

Le problème de la nucléation domine toute cette étude. La nucléation spontanée de certains édifices est quelquefois très lente à se manifester, ce qui tend à limiter le nombre des borates formés. Mais l'introduction de germes peut faire apparaitre des phases solides nouvelles. Ces germes doivent alors être recherchés dans d'autres milieux, ou bien à l'aide de conditions expérimentales différentes.

Il semble bien que l'extrême diversité des borates naturels résulte de la multiplicité des conditions de cristallisation qu'offre la nature, tandis qu'au laboratoire l'excès de précaution aboutit souvent à la "stérilisation" des solutions. Il en résulte l'intérêt d'agir très largement sur les facteurs expérimentaux : température, pression, et aussi composition chimique des systèmes. Un milieu réactionnel hydro-organique a déjà été utilisé par quelques auteurs; il se montre favorable à l'obtention de nouveaux types de borates servant alors de germes ou de constituants pour élaborer les systèmes.

BIBLIOGRAPHIE

DUKELSKI, Z. anorg. allgem. Chem., t.54, 1907, p.45

ROLLET et BOUAZIZ, C.R., 240, 1955, p.1227

REBURN et GALE, J. Phys.Chem., t.59, 1955, p.19

BOUAZIZ, Ann. Chim., 1961, p.345

DUKELSKI, Z. anorg. allgem. Chem., t.50, 1906, p.38

ROSENHEIM et LEYSER, Z. anorg. allgem. Chem., t.119, 1921, p.1 et 12

SBORGI et AMELOTTI, Gazz. Chim. ital., t.60, 1930, p.468

SBORGI et MECACCI, Atti. Accad. naz, lincei, t.24, 1915, p.443 et 1225;
t.25, 1916, p.327 et 445.

SBORGI et LOPEZ, Atti. Soc. toscana. Sci.nat, t.35, 1926, p.46

BOUAZIZ et MILMAN, C.R.Acad. Sci, t.257, 1963, p.151

MILMAN, Thèse, Paris, 1966

BOUAZIZ et MILMAN, Ann, Chim, t.3, 1968, p.311

KOCHER et LAHLOU, C.R. Acad. Sci, T.269, 1969, p.320

KOCHER et LAHLOU, Bull. soc. Chim, 1970, 6, p.2083

LAHLOU, Thèse, Paris, 1968

NIES et HULBERT, J. Chem. Eng. Data, 12, 1967, p.303

CARPENI, Bull. soc. Chim., 1955, p.1327

LEHMANN et GAUBE, Z. anorg. allgem. Chem., t.304, 1960, p.89 ;
t.329, 1964, p.190.

VALYASHKO et GODE, Zh. neorg. Khim., t.5, 1960, p.1316

ROLLET et TOLEDANO, C.R. Acad. Sci., t.255, 1962, p.2261

TOLEDANO, Rev. Chim. min., t.1, 1964, p.353

ANDRES, Thèse, Strasbourg, n° 85 V, 1931

ROLLET et ANDRES, Bull. Soc. Chim, t.49, 1931, p.847

KOCHER, Rev. Chim. min., t.3, 1966, p.209

ROLLET, Comptes Rendus, t.101, 1930, p.488

SADEGHI, Ann. Chim, t.2, 1967, p.123

BOUAZIZ et TOUBOUL, Comptes Rendus, t.258, 1964, p.6429

TOUBOUL, Comptes Rendus, t. 266, 1968, p.273

TOUBOUL, Rev. Chim. min., t.8, 1971, p.347

BIBLIOGRAPHIE

DUKELSKI, Z. anorg. allgem. Chem., t.54, 1907, p.45

ROLLET et BOUAZIZ, C.R., 240, 1955, p.1227

REBURN et GALE, J. Phys.Chem., t.59, 1955, p.19

BOUAZIZ, Ann. Chim., 1961, p.345

DUKELSKI, Z. anorg. allgem. Chem., t.50, 1906, p.38

ROSENHEIM et LEYSER, Z. anorg. allgem. Chem., t.119, 1921, p.1 et 12

SBORGI et AMELOTTI, Gazz. Chim. ital., t.60, 1930, p.468

SBORGI et MECACCI, Atti. Accad. naz, lincei, t.24, 1915, p.443 et 1225;
t.25, 1916, p.327 et 445.

SBORGI et LOPEZ, Atti. Soc. toscana. Sci.nat, t.35, 1926, p.46

BOUAZIZ et MILMAN, C.R.Acad. Sci, t.257, 1963, p.151

MILMAN, Thèse, Paris, 1966

BOUAZIZ et MILMAN, Ann, Chim, t.3, 1968, p.311

KOCHER et LAHLOU, C.R. Acad. Sci, T.269, 1969, p.320

KOCHER et LAHLOU, Bull. soc. Chim, 1970, 6, p.2083

LAHLOU, Thèse, Paris, 1968

NIES et HULBERT, J. Chem. Eng. Data, 12, 1967, p.303

CARPENI, Bull. soc. Chim., 1955, p.1327

LEHMANN et GAUBE, Z. anorg. allgem. Chem., t.304, 1960, p.89 ;
t.329, 1964, p.190.

VALYASHKO et GODE, Zh. neorg. Khim., t.5, 1960, p.1316

ROLLET et TOLEDANO, C.R. Acad. Sci., t.255, 1962, p.2261

TOLEDANO, Rev. Chim. min., t.1, 1964, p.353

ANDRES, Thèse, Strasbourg, n° 85 V, 1931

ROLLET et ANDRES, Bull. Soc. Chim, t.49, 1931, p.847

KOCHER, Rev. Chim. min., t.3, 1966, p.209

ROLLET, Comptes Rendus, t.101, 1930, p.488

SADEGHI, Ann. Chim, t.2, 1967, p.123

BOUAZIZ et TOUBOUL, Comptes Rendus, t.258, 1964, p.6429

TOUBOUL, Comptes Rendus, t. 266, 1968, p.273

TOUBOUL, Rev. Chim. min., t.8, 1971, p.347

SBORGI, Atti. Accad. lincei, Rend, t.21, 1912, p.855; t.22, 1913, p.90

SBORGI et MECACCI, Atti, Accad, lincei, Rend, t.24, 1915, p.1225; t.25, 1916, p.387.

SBORGI et MEZZETTI, Atti, Accad, lincei, Rend, t.30, 1912, p.189

SBORGI et FERRI, Atti, Accad, lincei, Rend, t.31, 1922, p.324

TOLEDANO, Bull, soc, Chim, n° 6, 1966, p.1933

AWKAL, Thèse d'Université, Paris, 15 Juin 1965

TOLEDANO et MATRINGE, C.R. Acad. Sci, t.264, 1967, p.305

MATRINGE-HEBRARD, Thèse de 3éme cycle, Paris, 17 Octobre 1967

TOLEDANO et HEBRARD-MATRINGE, Bull. soc. Chim, 1969, p.1462

BENHASSAINE, Thèse de 3éme cycle, Paris, 21 Octobre 1968

ROLLET, C.R. Acad. Sci, t.200, 1935, p.1763 ; t.202, 1936, p.1863

ARASTARAIN et HURLBUT Jr, The American Mineralogist, 1967, 52, p.935

BARRES, Rev. Chim. min. t.4, 1967, p.803

HELLER, J. inorg. nucl. Chem., t.29, 1967, p.303

FROHNECKE et HELLER, J. inorg. nucl. Chem, t.34, 1972, p.75

SCHREINEMAKERS, Z. physik. Chem., t.11, 1893, p.76

CHRETIEN, Thèse, Paris, 1929, Ann. Chim., t.12, 1929, p.26

CORNEC et KROMBACH, Ann. Chim., t.18, 1932, p.10; C.R. t.194, 1932, p.714.

BOUAZIZ et BASSET, C.R. Acad. Sci., t.258, 1964, p.1520

COHEN-ADAD, TRANQUARD et MARCHAND, Bull. soc. Chim, 1968, p.65

MARCHAND, Doctorat d'Université, Lyon, 22 Avril 1968

KESSIS, Thèse, Paris, 17 Janvier 1970; C.R. Acad. Sci, t.264, 1967, p.973; Bull.Soc.Chim, 6b, 1967, p.3 ; C.R. Acad.Sci, t.264 1967, p.2141; C.R.Acad.Sci, t.270, 1970, p.1 ; t.270 1970, p.120; t.270, 1970,p.265; t.270, 1970, p.1201.

TOLEDANO et BENHASSAINE; C.R. Acad. Sci., t.271, 1970, p.1577

LE CHATELIER, C.R., t.124, 1897, p.1092

BASSET; Thèse de 3éme cycle, Paris, Octobre 1966

ROLLET et BOUAZIZ, C.R. Acad, t.240, 1955, p.1104

GODE, Latvijas P.S.R. Akad.Vestis, t.3, n°20, 1949, p.91

CROFTS et PERRY, U.K. At.Energy Authority. At. Weapons. Res. Estab 0-28/64. 1964.

TERMIER, Bull. Soc. Mineralogie. t.20, 1897, p.257

ROSENHEIM et REGLIN, Z. anorg. allgem. Chem., t.120, 1922, p.117

REISCHLE, Z. anorg.allgem.Chem, t.4, 1893, p.172

MENZEL, Z. anorg. allgem. Chem, t.166, 1927, p.63

SASTRY et HUMMEL, J. Am. Ceram. Soc., t.41, 1958, p.7

BOUAZIZ et MARRAINE, C.R. Acad. Sci. t.274, 1972, p.390

MARRAINE-GIROUX, Thèse de 3éme cycle, Rouen

BOUAZIZ et BASSET, C.R. Acad. Sci., t.258, 1964, p.1520

CIPRIANI, Atti. Accad. Lincei, t.22, 1957, p.519

BOLLEY, Liebigs Ann., t.68, 1848, p.122

BLASDALE et SLANSKY, J.Am. Chem. Soc., t.61, 1939, p.917

PENG-CHUNG-MING, Thèse Ingénieur Docteur, Paris, 1934, n° 20

ROLLET et PENG-CHUNG-MING, Bull. Soc. Chim., t.2, 1935, p.982

MORIMOTO, Mineral. J. (Tokyo), t.2, 1956, p.1

CUTHBERT et PETCH, J. Chem. Phys. t.38, 1963, p.1912 ; t.39, 1963, p.1247.

EDWARDS et ROSS, J. inorg. nucl. Chem.,t.15, 1960, p.329

BENRATH, Z. anorg. Chem., t.249, 1942, p.245

ALLEN, U.S. Ged. Surv. bull., n° 1036 - K, 1957, p.193

CIPRIANI, Atti. Soc. Toscana. Sci. nat., t.65 (2), 1958, p.284

KÖPP et KERR, Am. Mineralogist, t. 44, 1959, p.674

GALE, Eng. Mining J., t.123, 1926, p.10

SCHALLER, Am. Mineralogist., t.12, 1927, p.24

MENZEL et SCHULZ, Z. anorg. allgem. Chem., t.245, 1940, p.178

MENZEL, SCHULZ et DECKERT, Naturwiss., t.23, 1935, p.832

MENZEL, A. anorg. allgem. Chem., t.166, 1927; t.245, 1940, p.157

MORGAN; U.S. Pat., 2.983.577 (9 Mai 1961)

BALL et KEMP, U.S. Pat. 2.773.738 (11 Décembre 1956) ; Brit. Pat. 737.925 (5 Octobre 1955); BALL.KEMP et NIES, Brit. Pat. 737.967 (5 Octobre 1955)

CORNEC, Ann. Chim. Phys., t.8, 30, 1913, p.130

BLOCK, MOLIN et PIERMARINI, J. Am. Ceram. Soc., t.46, 1963, p.557

MENZEL et SCHLUZ, Z. anorg. allgem. Chem., t.251, 1943, p.167

KRC, Ann. Chem., t.23, 1951, p.806

BERZELIUS, Pogg. Ann., t.34, 1835, p.566

ROLLET et BOUAZIZ, C.R. Acad. Sci., t.250, 1960, p.2578

91 MUESSIG et ALLEN, Econ. Ged., t.52, 1957, p.426
92 SUHR, U.S. Pat. 2.096.266 (19 Octobre 1937)
93 ERD, Am. Mineralogist. t.48, 1963, p.709
94 AUGER, C.R. Acad. Sci., t.180, 1925, p.1602
95 CIPRIANI, Atti. Accad. Naz.lincei.t.30, 1961, p.235; t.31, 1961, p.141; Am. Min. t.48, 1963, p.709
96 CIPRIANI et VANNUCINI, Atti. Accad. naz.lincei., t.30, 1961, p.74
97 MILMAN et BOUAZIZ, Bull. soc.Chim., t.41, 1965, p.7
98 NIES, Communication privée
99 U.S. Borax, Research, 412, Crescent. Way, Anaheim, California
100 CARPENI, HALADJIAN et PILARD, Bull. Soc.Chim. 1960, p.1634
101 LE CHATELIER, Bull. Soc. Chim.,t.21, 1898, p.35
102 TOLEDANO et HEBRARD MATRINGE, C.R. Acad. Sci. t. 266, p.1155
103 LEHMANN et GAUBE, Z. Chem., t. 1, 1961, p.93
104 DALE, J. Chem. Soc., 1961, p.922
105 BENHASSAINE, Thèse de 3éme cycle. Paris 1968
106 TOLEDANO et BENHASSAINE, C.R.Acad. Soc., t.268, 1969, p.412
107 FERRARI et MAGNANI, Gazz. Chim. Ital. t.69, 1939, p.275
108 HACKSPILL et KIEFFER, Amm. Chim., 1930, p.263
109 KOCHER et SADEGHI, C.R. Acad. Sci., t.264, 1967, p.297
110 ROSE, Ann. Ph. Chem. Pogg, t.19, 1830, p.148
111 SOULIN, Ann. Chim et Phys., t.30, 1837, p.272
112 ABEGG et COX, Z. Phys. Chem., t.46, 1903, p.1
113 OLMER, Thèse Paris, 1924
114 SOUCHAY et TEYSSEDRE, Bull. Soc. Chim., 1951, p.945
115 KECHAN, WIMBA et SVARES, Latvijas.P.S.R. Znatnu. Akad.Vestis t.12, 1955, p.121
116 KECHAN, The synthesis of borates and their investigations, Akad.Sci. Latvian. SSR. RIGA, 1955
117 NEVEN et TIGGELEN, Bull. Soc. Chim. Belg., t.61, 1952, p.328
118 TOLEDANO et BENHASSAINE, C.R. Acad.Sc., t.268, 1969, p.1141
119 TOLEDANO et BENHASSAINE, Rev. Chim. min. t.7, 1970, p.287
120 BENHASSAINE et TOLEDANO, C.R. Acad. Sci., t.272, 1971, p.396
121 BENHASSAINE, C.R. Acad. Sci., t.274, 1972, p.1188

122 BENHASSAINE, C.R. Acad. Sci., t.274, 1972, p.1442

123 BENHASSAINE, C.R. Acad. Sci., t.274, 1972, p.1516

124 BENHASSAINE, C.R. Acad. Sci., t.274, 1972, p.1933

125 X-Ray Diffraction Data Cards publié par Joint Committee on chemical Analysis, Copright by Amer.Soc.Testings Materials.

LISTE RECAPITULATIVE DES FIGURES

Figure 1 : Appareillage d'A T D d'après Kessis

Figure 2 : Appareillage proposé

Figure 3 : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O

Figure 4 : Système eau-pentaborate de lithium

Figure 5 : Isotherme 30°C du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O

Figure 6 : Système eau-diborate de lithium

Figure 7 : Système eau-monoborate de lithium

Figure 8 : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O

Figure 9 : Système eau-pentaborate de sodium

Figure 10 : Système eau-diborate de sodium

Figure 11 : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O

Figure 12 : Système eau-monoborate de sodium

Figure 13 : Système eau-pentaborate dibasique de sodium

Figure 14 : Système eau-pentaborate dibasique de sodium

Figure 15 : Système eau-ennéaborate dibasique de sodium

Figure 16 : Isotherme 100°C du système B_2O_3 - K_2O - H_2O

Figure 17 : Isotherme 100°C du système B_2O_3 - K_2O - H_2O

Figure 18 : le pentaborate tétrahydraté de potassium dans le système ternaire

Figure 19 : les pentaborates de potassium dans le système ternaire

Figure 20 : Système eau-pentaborate de potassium

Figure 21 : nappe de l'ennéaborate dibasique de potassium

Figure 22 : nappe du diborate trihydraté de potassium

Figure 23 : Isotherme 0°C du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O

Figure 24 : les monoborates de potassium dans le système ternaire

Figure 25 : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O

Figure 26 : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Cs_2O - H_2O

Figure 27 : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Ag_2O - H_2O

Figure 28 : Isotherme 130°C du système ternaire B_2O_3 - Ag_2O - H_2O

Figure 29 : Nappe du pentaborate d'argent trihydraté

-=-=-=-=-=-=-

LISTE RECAPITULATIVE DES TABLEAUX

TABLEAU I : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O

TABLEAU II : Système eau-pentaborate de lithium

TABLEAU II : Système eau-diborate de lithium

TABLEAU IV : Système eau-monoborate de lithium

TABLEAU V : Isotherme 30°C du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O

TABLEAU VI : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O

TABLEAU VII : Système eau-pentaborate de sodium

TABLEAU VIII : Système eau-diborate de sodium

TABLEAU IX : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O

TABLEAU X : Système eau-monoborate de sodium

TABLEAU XI : Système eau-pentaborate dibasique de sodium

TABLEAU XII : Système eau-pentaborate dibasique de sodium

TABLEAU XIII : Système eau-ennéaborate dibasique de sodium

TABLEAU XIV A : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O

TABLEAU XIV B : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O

TABLEAU XIV C : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O

TABLEAU XV : Domaine du pentaborate tétrahydraté de potassium

TABLEAU XVI : Solubilité des pentaborates de potassium

TABLEAU XVII : Système eau-pentaborate de potassium

TABLEAU XVIII: Domaine de l'ennéaborate dibasique de potassium

TABLEAU XIX : Domaine du diborate trihydraté de potassium

TABLEAU XX : Isotherme 0°C du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O

TABLEAU XXI : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O

TABLEAU XXII : Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Cs_2O - H_2O

TABLEAU XXIII: Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Ag_2O - H_2O

TABLEAU XXIV: Isotherme 130°C du système ternaire B_2O_3 - Ag_2O - H_2O

TABLEAU XXV : Domaine du pentaborate trihydraté d'argent

-=-=-=-=-=-=-=-

TABLEAU I

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O

Li_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	Li_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
0	16,00	H_3BO_3 (A)	2,30	24,70	5-2-7
0,70	20,75	"	2,20	23,00	"
1,30	24,95	"	2,20	21,00	5-2-7+2-1-3 (D)
2,15	31,75	"	2,05	19,90	2-1-3
2,55	34,70	H_3BO_3+5-1-10 (B)	1,70	17,40	"
2,70	35,50	5-1-10	1,40	14,60	"
2,80	35,90	"	1,20	11,15	"
3,05	36,90	"	1,05	9,20	"
3,30	38,00	"	0,95	7,50	"
3,40	38,50	"	0,85	5,75	"
3,50	39,00	"	0,85	4,50	"
3,75	39,90	5-1-10+5-2-7 (C)	0,85	3,80	"
3,75	39,50	5-2-7	1,05	3,80	"
3,60	39,00	"	1,20	4,00	"
3,50	38,50	"	1,35	4,10	"
3,45	38,00	"	1,95	5,20	"
3,30	37,10	"	2,10	5,60	"
3,15	35,60	"	2,70	6,75	"
3,00	34,70	"	3,20	7,80	"
3,05	33,50	"	3,60	8,70	"
2,85	33,00	"	4,10	10,00	"
2,90	32,70	"	4,80	11,70	"
2,80	31,30	"	5,45	13,30	"
2,55	29,00	"	6,20	15,45	"
2,45	28,00	"	3,40	8,30	2-1-3+1-1-4 (E)
2,50	27,65	"	3,50	8,10	1-1-4
2,40	27,15	"	4,15	7,45	"

TABLEAU I (Suite)

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O

Li_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	Li_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
5,80	6,90	1-1-4	7,80	4,30	
6,80	6,80	"	8,35	4,30	
7,45	6,90	"	8,50	4,30	
8,00	7,00	"	9,00	4,35	
8,70	7,25	"	9,30	4,60	
9,10	7,35	"	9,45	4,60	
9,90	7,60	"	9,70	4,70	
10,55	7,90	"	9,95	4,80	
11,10	8,20	"	10,35	5,00	1-1-1+ $LiOH.H_2O$
11,85	8,60	$LiOH.H_2O$+1-1-4(F)	10,80	5,30	1-1-1
11,40	7,40	$LiOH.H_2O$	11,10	5,50	1-1-1+1-2-1 (L)
10,35	5,20	"	9,50	7,00	1-2-1
9,80	3,00	"	9,85	6,60	"
9,35	1,10	"	10,35	6,00	"
9,20	0	$LiOH.H_2O$ (G)	10,85	5,70	"
3,60	8,70	2-1-3+2-1-2 (N)	11,45	5,40	"
4,00	8,90	2-1-2	12,00	5,25	"
4,50	9,00	"	12,55	5,25	"
4,90	9,20	"	13,00	5,20	1-2-1+LiOH (K)
5,30	9,50	"	12,75	4,60	LiOH
5,55	9,80	2-1-2+1-1-1 (M)	12,05	3,50	"
5,65	9,00	1-1-1	11,45	2,30	"
5,85	7,50	"	11,00	1,20	"
6,00	6,85	"	9,40	0	LiOH (H)
6,37	5,90	"			
6,90	5,00	"			
7,45	4,40	"			

TABLEAU II

Système eau-pentaborate de lithium

t° C	% de sel	phases solides	t° C	% de sel	phases solides
100	40,65	5-1-10	240	67,50	5-1-2
110	42,50	"	252	70,00	"
120	45,25	"	264	72,50	5-1-2 + 5-1-1
130	49,00	"	280	73,25	5-1-1
140	52,00	5-1-10 + 5-1-2	300	74,25	"
160	54,50	5-1-2	340	76,25	"
180	57,50	"	360	77,50	"
200	60,75	"	462	84,00	5-1-1 + 5-1-0
220	64,25	"			

TABLEAU III

Système eau- diborate de lithium

t° C	% de sel	phases solides	t° C	% de sel	phases solides
- 3	2,00	Glace + 2-1-3	160	5,50	2-1-2
0	2,00	2-1-3	180	5,50	"
30	2,50	"	200	5,50	"
40	3,00	"	225	6,00	"
64	3,50	"	250	6,50	"
80	3,75	"	272	7,50	2-1-2 + 2-1-1
100	4,50	"	220	7,25	2-1-1
115	4,80	"	260	7,50	"
130	5,00	"	300	7,75	2-1-1
160	6,00	2-1-3	320	8,00	"
180	6,35	"	350	9,00	"
194	7,00	2-1-3 + 2-1-1	380	9,50	"
150	5,50	2-1-3 + 2-1-2	387	10,00	2-1-1 + 2-1-0

TABLEAU IV

Système eau - monoborate de lithium

t° C	°/₀ en poids de sel anhydre	Nature des phases solides
- 5	1,50	Glace + 1-1-16
-17	4,50	Glace + 1-1-4
0	2,00	1-1-16
20	3,50	"
30	4,50	"
44	6,50	1-1-16 + 1-1-4
0	5,00	1-1-4
20	5,50	"
30	6,00	"
80	9,50	1-1-4
100	11,60	"
120	13,25	"
140	16,00	"
154	17,50	1-1-4 + 1-1-1
170	18,60	"
180	19,40	"
200	21,00	"
220	22,45	"
240	24,75	"
260	27,25	"
272	29,00	1-1-1 + 1-1-0
300	31,25	"
340	35,00	"

TABLEAU V

Isotherme 30°C du système ternaire B_2O_3 - Li_2O - H_2O

Li_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	Li_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
7,00	0	$LiOH-H_2O$	4,80	2,50	1-1-16+1-1-4 (F)
7,00	0,50	"	4,50	2,45	1-1-16
7,10	1,05	"	4,15	2,45	"
7,25	1,45	"	3,50	2,45	"
7,35	2,15	$LiOH.H_2O$+1-1-4(E)	2,95	2,50	"
7,05	2,15	1-1-4	2,70	2,55	"
6,60	2,20	"	2,20	2,70	"
6,10	2,25	"	1,70	2,90	"
5,75	2,30	"	1,35	3,10	"
5,25	2,35	"	1,25	3,20	1-1-16+2-1-3 (B)
4,50	2,55	"	2,10	5,50	2-1-3
3,80	2,75	"	1,70	4,50	"
3,20	2,90	"	1,50	3,80	"
2,50	3,20	"	1,15	3,00	"
2,00	3,55	"	1,00	2,65	"
1,65	3,90	"	0,70	2,30	"
1,55	4,05	1-1-4+2-1-3 (D)	0,60	2,30	"
7,55	2,70	1-1-16+$LiOH.H_2O$ (C)	0,55	2,50	"
7,25	2,65	"	0,55	2,75	"
6,70	2,60	"	0,55	3,25	"
6,00	2,60	"	0,55	3,75	"
5,40	2,50	"	0,65	4,75	"
0,70	5,40	2-1-3			
0,75	6,50	"			
0,80	7,05	"			
0,90	8,30	"			
1,00	9,50	"			
1,05	10,50	"			

TABLEAU VI

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O

Na_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	Na_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
0	16,10	H_3BO_3 (A)	5,70	19,05	5 2-7
2,40	25,10	''	5,90	18,00	''
4,00	31,30	''	6,30	17,40	''
5,50	37,00	''	7,00	17,60	''
6,00	39,00	H_3BO_3+5-1-10(B)	9,00	20,00	''
7,15	40,10	5-1-10	9,60	20,65	5-2-7+2-1-5 (P)
8,00	40,95	''	10,55	44,25	5-1-10+5-2-5 (K)
8,90	42,00	''	9,50	41,00	5-2-5
10,10	43,60	''	9,00	39,00	''
12,50	47,20	''	8,45	37,00	''
14,30	48,60	5-1-10+2-1-5 (C)	8,10	35,10	''
12,10	43,00	2-1-5	7,00	30,00	''
10,50	34,00	''	6,50	27,40	''
9,45	26,00	''	5,90	24,00	''
9,20	22,00	''	5,60	22,00	''
10,50	20,00	''	5,50	21,00	''
12,00	20,90	''	5,40	20,00	''
14,00	23,25	''	5,30	17,10	''
18,00	30,05	''	5,75	15,90	''
20,20	34,70	'' (D)	6,10	16,00	''
11,75	46,00	5-1-10+5-2-7 (L)	6,60	16,10	''
10,00	40,00	5-2-7	7,00	16,40	''
7,50	30,00	''	8,40	18,05	''
6,60	26,05	''	9,30	19,00	''
5,80	22,00	''	9,70	19,60	''
5,70	20,00	''	10,05	20,05	5-2-5+2-1-5 (I')

TABLEAU VI (Suite)

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O

Na_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	Na_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
4,60	33,40	5-1-10+9-2-11 (E)	7,70	16,50	2-1-4
4,65	32,90	9-2-11	8,00	16,00	"
4,70	32,50	"	8,30	15,85	"
5,00	32,00	"	9,55	16,45	"
5,55	31,90	"	10,95	17,65	"
6,00	32,00	"	12,35	19,05	"
6,55	32,60	"	13,70	20,60	"
7,00	33,15	"	14,75	22,00	"
7,45	33,70	"	16,00	23,60	"
7,80	34,10	9-2-11+5-2-5 (G)	17,00	25,05	"
8,20	34,75	9-2-11	19,00	28,40	"
8,65	35,55	9-2-11	20,00	30,00	"
9,00	36,00	9-2-11+5-2-7 (M)	21,00	31,95	2-1-4 (J)
6,75	32,50	9-2-11+3-1-4 (F)	24,00	30,00	1-1-4 (R)
6,95	32,50	3-1-4	23,50	27,95	"
7,35	32,65	"	23,25	26,35	"
7,60	32,95	3-1-4+5-2-5 (H)	23,00	24,95	"
7,95	33,25	3-1-4	23,30	21,90	"
8,35	33,60	3-1-4+5-2-7 (N)	24,10	21,00	"
8,55	28,10	2-1-4	25,00	20,00	"
8,00	25,05	2-1-4	26,05	18,65	"
7,70	22,00	2-1-4	27,00	18,00	1-1-4 (S)
7,55	20,00	2-1-4			
7,50	18,05	2-1-4+5-2-7 (O)			
7,50	17,45	2-1-4			
7,50	16,95	2-1-4+5-2-5 (I)			

TABLEAU VII

Système eau - pentaborate de sodium

t° C	°/₀ en poids de sel anhydre	Phases solides
100	51,20	5-1-10
110	57,00	"
115	60,00	"
117	63,00	5-1-10 + 5-1-2
130	64,00	5-1-2
145	65,00	"
160	66,00	"
180	67,50	"
200	69,00	"
240	72,25	"
260	74,00	"
280	76,25	"
308	79,00	5-1-2 + 5-1-1
106	55,00	5-1-10 + 5-1-4
128	57,50	5-1-4
146	59,75	"
166	62,50	"
184	65,00	"
194	66,50	"
210	68,75	"
242	73,75	"
256	76,00	5-1-4 + 5-1-1
280	77,25	5-1-1
320	79,75	"
340	81,50	"
350	82,00	5-1-1 + 5-1-0
380	83,30	5-1-0

TABLEAU VIII

Système eau - diborate de sodium

t° C	% en poids de sel anhydre	Phases solides
30	4,00	2-1-10
48	9,50	"
64	18,00	2-1-10 + 2-1-5
80	24,00	2-1-5
93	31,05	"
100	35,50	"
110	40,50	"
116	44,00	"
126	50,00	"
136	56,00	2-1-5 + 2-1-2
58	14,00	2-1-10 + 2-1-4
78	20,00	2-1-4
93	25,50	"
100	28,50	"
105	30,50	"
114	35,00	"
125	39,75	"
136	45,00	"
145	50,00	"
154	54,50	"
161	58,50	2-1-4 + 2-1-2
174	60,00	2-1-2
190	63,00	"
200	65,05	"
218	69,75	"
240	76,25	"
260	83,00	2-1-2 + 2-1-1
300	84,75	2-1-1
348	88,00	"
380	90,00	2-1-1 + 2-1-0

TABLEAU IX

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Na_2O - H_2O

(région du monoborate de sodium)

Na_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	Na_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
24,00	30,00	1-1-4	28,30	14,50	1-1-1
23,45	28,10	"	28,80	12,40	"
23,20	26,60	"	30,20	10,80	"
23,05	25,10	"	33,00	7,50	"
23,00	23,95	"	35,90	6,45	"
23,60	22,00	"	39,60	5,30	"
25,00	19,95	"	43,10	4,60	"
27,10	18,05	"	45,80	4,50	1-1-1 + 1-2-1
28,00	17,60	1-1-4 + 1-1-1	57,95	2,05	1-2-1 + NaOH α

TABLEAU X

Le système eau-monoborate de sodium

t° C	°/₀ sel	Phases solides	t° C	°/₀ sel	Phases solides
80	44	1-1-4	200	57,55	1-1-1
100	48,95	"	225	58,95	"
110	53,20	"	250	60,65	"
112	54,00	1-1-4 + 1-1-1	265	61,55	"
120	54,20	1-1-1	280	63,40	"
130	54,40	"	300	66,00	"
150	55,30	"	306	67,00	1-1-1 + 1-1-0
160	55,80	"	320	67,95	1-1-0
180	56,65	"	331	68,05	"

TABLEAU XI

Solubilités des pentaborates dibasiques de sodium

t° C	°/₀ de sel	Phases solides	t°C	°/₀ de sel	Phases solides
56	15,50	5-2-7	56	19,75	5-2-5
60	15,75	"	60	19,75	"
64	16,45	"	64	19,78	"
75	18,00	"	75	19,90	"
80	18,75	"	80	20,00	"
85	20,05	"	80	20,05	"
94	22,45	"	94	21,00	"
100	23,90	"	100	21,50	"

TABLEAU XII

Système eau - pentaborate dibasique

t°C	°/₀ de sel	Phases solides	t°C	°/₀ de sel	Phases solides
120	23,25	5-2-5	120	27,00	5-2-7
140	25,75	"	140	31,10	"
157	28,50	"	162	36,50	"
182	33,00	"	176	40,40	"
200	36,80	"	195	50,00	5-2-7 + 5-2-3
222	41,25	"	212	53,30	5-2-3
250	49,00	"	274	61,50	"
281	57,90	"	305	68,00	5-2-3 + 5-2-1
300	64,10	"	341	71,40	5-2-1
310	67,75	"	370	76,00	5-2-1 + 5-2-0
325	73,00	5-2-5 + 5-2-0	400	78,00	5-2-0

TABLEAU XIII

Système eau - ennéaborate dibasique de sodium

t° C	°/₀ sel anhydre	Phases solides
64	29,00	9-2-11 α
80	33,00	"
93	36,25	"
99	37,75	9-2-11 α + 9-2-11 β
100	38,00	9-2-11 β
110	40,75	"
125	45,30	"
135	48,10	"
152	53,20	"
170	60,50	"
182	65,40	"
192	69,60	"
200	74,00	9-2-11 β + 9-2-0

TABLEAU XIV A

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O

K_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	K_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
2,40	20,10	H_3BO_3+5-1-8 (B)	18,10	24,80	5-2-5
2,25	19,20	5-1-8	18,55	26,10	"
2,30	18,30	"	18,80	27,10	5-2-5+2-1-4 (D)
2,40	17,35	"	19,40	25,90	2-1-4
2,95	16,20	"	19,80	25,20	"
3,40	16,00	"	20,50	24,60	"
4,10	16,30	"	21,20	23,95	"
5,35	17,50	"	22,10	23,45	"
7,00	19,40	"	23,45	23,25	"
8,45	21,45	"	24,40	23,50	"
9,80	24,90	"	25,00	23,90	"
10,70	25,65	"	25,25	24,10	2-1-4+2-1-3 (P)
11,40	27,10	"	25,50	24,50	2-1-4+2-1-2 (E)
11,90	28,30	"	26,00	24,50	2-1-2
12,75	30,35	5-1-8+5-2-5 (C)	26,60	24,65	"
12,50	28,90	5-2-5	27,50	24,80	"
12,35	27,60	"	28,70	25,25	"
12,25	26,15	"	29,40	25,80	"
12,10	25,00	"	29,85	26,45	"
12,05	24,10	"	30,10	27,05	2-1-2+1-1-2,5 (F)
12,15	22,30	"	30,00	26,00	1-1-2,5
12,70	21,00	"	29,90	25,05	"
13,75	20,85	"	29,80	23,50	"
15,20	21,20	"	29,70	21,90	"
16,60	22,30	"	29,70	19,20	"
17,40	23,40	"	29,80	18,00	"

TABLEAU XIV B

Isotherme 100°C du système B_2O_3 - K_2O - H_2O

K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
1,65	18,90	H_3BO_3+5-1-4 (G)	16,65	23,50	5-2-6
1,50	17,15	5-1-4	17,00	24,00	5-2-6+5-2-3 (K)
2,50	12,00	"	17,25	24,00	5-2-3
3,80	12,40	"	17,75	24,00	"
4,95	13,55	"	18,20	24,05	"
5,75	14,60	"	18,75	24,25	"
6,50	15,95	"	19,45	24,75	"
7,80	18,40	"	20,15	25,50	"
8,50	20,15	5-1-4+9-2-11 (H)	20,50	25,90	"
2,00	19,50	H_3BO_3+9-2-11 (I)	20,75	26,25	"
1,85	13,75	9-2-11	20,90	26,50	5-2-3+2-1-3 (L)
2,50	14,00	"	18,50	24,40	2-1-5
3,85	14,90	"	19,05	24,45	5-2-6+2-1-5 (M)
5,00	16,00	"	19,50	24,60	2-1-5
7,50	18,70	"	19,75	24,80	"
8,50	20,10	"	20,15	25,05	"
9,10	20,95	"	20,75	25,55	"
10,05	22,40	"	21,00	25,85	"
11,75	25,20	"	21,35	26,15	2-1-5+2-1-3 (N)
12,05	25,70	"	21,60	25,75	2-1-3
12,25	26,15	9-2-11+5-2-6 (J)	22,45	25,20	"
12,10	25,40	5-2-6	23,75	24,40	"
11,75	24,20	"	25,25	24,10	2-1-3+2-1-4 (P)
11,60	22,40	"	25,65	24,00	2-1-3
12,05	20,80	"	26,50	24,00	"
13,50	20,50	"	27,50	24,00	"
14,50	21,25	"	28,75	24,50	"
16,00	22,85	"	30,00	25,60	2-1-3+1-1-2,5 (Q)

TABLEAU XIV C

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - K_2O - H_2O

Solution		Reste		Phases solides
K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	
3,10	20,80	18	54,50	4-1-6
3,90	20,20	18,40	55,00	"
4,65	19,90	17,80	54,40	"
6,10	20,00	19,20	56,40	"
6,60	20,40	19,20	56,30	"
7,45	21,20	19,30	56,55	"
8,00	21,80	19,05	56,90	"
9,10	24,05	19,10	56,45	"
9,90	25,00	18,40	54,40	"
10,70	27,00	18,60	55,00	"
11,40	28,80	19,00	56,00	"
12,65	30,00	24,35	54,20	3-1-3
12,70	29,20	25,10	55,60	"
12,70	28,50	25,00	55,55	"
12,80	28,00	25,00	55,50	"
13,00	27,20	25,20	55,60	"
13,25	26,50	23,90	52,80	"
13,70	25,90	25,00	55,00	"
14,50	25,40	25,60	56,30	"
15,60	25,40	25,60	56,00	"
16,55	25,90	25,40	55,00	"

TABLEAU XV

Domaine du pentaborate tétrahydraté de potassium

Isotherme 80°C

K_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	K_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
0,90	12,25	H_3BO_3+5-1-4	4,70	10,65	5-1-4
1,00	11,00	5-1-4	5,50	11,90	"
1,20	9,70	"	6,55	13,85	"
2,25	8,35	"	7,10	14,90	"
3,15	8,70	"	7,85	16,30	"
3,85	9,45	"	9,00	18,50	"
4,35	10,15	"	9,15	19,00	5-1-4+9-2-11

Isotherme 56°C

0,55	8,50	H_3BO_3 + 5-1-4	1,50	5,75	5-1-4
0,75	7,00	5-1-4	3,50	7,50	"
1,00	6,40	"	4,75	9,50	"

Isotherme 30°C

0,35	4,45	H_3BO_3 + 5-1-4	1,10	3,40	5-1-4
0,45	4,00	5-1-4	2,50	5,10	"
0,65	3,70	"	4,20	7,15	"
0,75	3,50	"	4,65	8,45	"

Isotherme 0°C

0,30	2,50	H_3BO_3 + 5-1-4	0,60	1,40	5-1-4
0,30	2,00	5-1-4	0,95	1,75	"
0,40	1,60	"	1,50	2,40	"
0,45	1,45	"	2,00	3,15	"

TABLEAU XVI

Solubilité des pentaborates de potassium

t° C	°/₀ sel	Phases solides	t° C	°/₀ sel	Phases solides
0	1,55	5-1-8α	0	2,00	5-1-4
30	4,40	"	30	4,85	"
46	5,70	"	46	5,70	"
56	8,30	"	56	7,25	"
80	15,10	"	80	10,65	"
100	21,20	"	100	15,25	"

TABLEAU XVII

Système eau - pentaborate de potassium

120	28,40	5-1-8α	310	75,90	5-1-2
130	30,80	"	314	77,00	5-1-2+5-1-1
140	37,20	"	120	20,30	5-1-4
149	42,80	5-1-8α+5-1-8β	130	23,00	"
162	50,40	5-1-8α+5-1-2	150	28,00	"
100	26,85	5-1-8β	160	31,30	"
120	32,70	"	170	34,80	"
130	36,05	"	190	41,60	"
140	39,20	"	200	45,10	"
160	47,10	"	220	53,20	"
168	51,00	5-1-8β+5-1-2	230	56,80	"
170	51,50	5-1-2	240	60,40	5-1-4+5-1-2
190	52,20	"	250	64,30	5-1-4
200	54,45	"	260	66,40	"
220	57,00	"	270	72,10	"
235	59,60	"	278	75,20	5-1-4+5-1-1
250	62,00	"	290	75,60	5-1-1
260	64,00	"	320	77,50	"
280	69,00	"	340	80,10	"
290	71,60	"	368	84,00	5-1-1+5-1-0

TABLEAU XVIII

Domaine de l'ennéaborate dibasique de potassium

Isotherme 80°C

K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
1,50	15,25	H_3BO_3 + 9-2-11	5,25	12,75	9-2-11
1,50	14,50	9-2-11	6,25	14,25	"
1,50	12,90	"	7,10	15,50	"
1,55	11,50	"	7,75	16,75	"
2,50	10,25	"	8,30	17,50	"
3,30	10,55	"	8,75	18,35	"
3,75	10,95	"	9,50	19,75	"
4,10	11,50	"	10,10	20,75	"
4,50	11,75	"	10,50	21,50	"
5,15	12,65	"	10,70	22,00	9-2-11 + 5-2-5

Isotherme 56°C

0,85	10,25	H_3BO_3 + 9-2-11	4,00	9,00	9-2-11
0,80	8,50	9-2-11	5,25	10,75	"
0,95	7,70	"	6,50	12,75	"
1,40	6,60	"	7,50	14,65	"
2,00	6,40	"	8,25	16,00	"
3,15	7,75	"	9,00	17,50	9-2-11 + 5-2-5

TABLEAU XIX

Domaine du diborate de potassium trihydraté

Isotherme 80°C

K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
25,85	22,80	2-1-4+2-1-3	27,60	23,00	2-1-3
26,00	22,80	2-1-3	28,25	23,20	"
26,20	22,75	"	28,50	23,25	"
26,75	22,75	"	28,95	23,45	"
27,10	22,90	"	29,50	23,65	2-1-3+1-1-2,5

Isotherme 56°C

26,25	22,50	2-1-4+2-1-3	26,85	22,00	2-1-3
26,40	22,20	2-1-3	27,00	21,95	"
26,50	22,00	"	27,25	22,00	2-1-3+1-1-2,5

TABLEAU XX

Isotherme 0°C du système B_2O_3 - K_2O - H_2O :

le monoborate ennéahydraté

K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides	K_2O g°/₀	B_2O_3 g°/₀	Phases solides
18,65	14,40	2-1-4+1-1-9 (M)	21,85	8,00	1-1-9
18,70	13,85	1-1-9	23,00	7,05	"
18,75	13,50	"	24,15	6,10	"
18,90	12,90	"	24,45	5,90	"
19,20	12,00	"	25,50	5,50	"
19,60	11,15	"	26,70	4,95	"
20,05	10,30	"	27,05	4,80	"
20,70	9,25	"	28,60	4,15	"
21,10	8,65	"	30,00	3,80	1-1-9+1-1-2,5 (N)

TABLEAU XXI

Isotherme 100°C du système B_2O_3 - Rb_2O - H_2O

Rb_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	Rb_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
0	16,05	H_3BO_3 (A)	32,20	33,45	5-2-6
1,00	16,90	"	32,20	32,60	"
2,10	17,85	"	32,10	31,50	"
4,30	19,90	H_3BO_3+5-1-8α (B)	33,80	31,20	"
3,80	18,50	5-1-8α	35,00	31,40	"
3,90	16,40	"	35,80	31,75	"
3,90	15,00	"	37,10	32,35	5-2-6+2-1-5 (D)
4,40	13,70	"	36,60	30,80	2-1-5
4,75	13,00	"	36,60	29,20	"
5,05	12,60	"	37,00	28,15	"
6,05	12,40	"	38,20	27,20	"
8,00	14,20	"	40,05	26,60	"
11,20	15,45	"	41,95	26,65	2-1-5+2-1-3 (E)
13,60	17,10	"	42,70	26,05	2-1-3
15,00	18,00	"	43,80	25,00	"
16,80	19,40	"	45,95	23,55	"
18,00	20,55	"	47,40	22,60	"
20,20	22,10	"	49,00	22,00	2-1-3+1-1-2,5 (F)
21,90	23,70	"	49,40	21,00	"
24,00	26,10	"	50,00	19,70	"
26,60	28,80	"	51,00	18,00	"
29,20	31,90	"	52,80	16,40	"
31,65	34,90	"	54,40	15,45	"
33,00	36,75	5-1-8α+5-2-6 (C)	56,30	14,60	"
33,00	36,10	5-2-6	58,20	13,05	"
32,40	34,40	"	63,10	12,90	"

TABLEAU XXI (suite)

Isotherme 100°C du système ternaire B_2O_3 - Rb_2O - H_2O

Rb_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	Rb_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
3,60	19,30	H_3BO_3+5-1-8β (H)	30,20	29,90	5-1-4
3,40	16,30	5-1-8β	31,30	31,55	5-1-4+5-2-5 (K)
3,20	13,40	"	31,30	30,50	5-2-5
3,60	11,70	"	31,60	29,85	"
4,10	10,85	"	32,00	29,50	"
5,20	11,60	"	32,40	29,20	"
6,70	12,70	"	33,40	29,10	"
8,60	14,80	"	34,45	29,45	"
9,80	16,05	"	35,90	30,10	"
10,30	16,80	5-1-8β+5-1-4 (G)	37,30	31,00	"
13,00	17,25	5-1-4	38,00	33,00	5-2-5+2-1-4 (L)
16,20	18,15	"	37,20	30,25	2-1-4
18,80	19,60	"	36,60	28,50	"
21,60	21,40	"	36,60	27,40	"
24,00	23,60	"	36,40	26,70	"
25,20	24,80	"	36,20	25,80	"
26,40	25,30	"	36,60	24,20	"
26,60	25,80	"	37,20	23,20	"
27,80	27,00	"	38,50	22,80	"
29,40	28,55	"	41,00	22,55	"
29,60	28,80	"	43,80	22,50	"

TABLEAU XXII

Isotherme 100°C du système B_2O_3 - Cs_2O - H_2O

Cs_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	Cs_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
0	16,05	H_3BO_3 (A)	49,10	25,40	5-2-7+2-1-5 (D)
2,00	17,40	"	51,00	38,00	2-1-5
2,80	17,90	"	49,60	32,20	"
4,60	19,30	H_3BO_3+5-1-8α (B)	49,00	29,00	"
4,50	17,20	5-1-8α	49,00	27,00	"
4,80	15,10	"	49,20	23,80	"
5,80	13,20	"	50,30	22,40	"
9,00	12,10	"	52,40	21,05	"
10,70	12,15	"	54,60	20,50	2-1-5+2-1-2 (E)
13,80	13,60	"	55,20	19,40	2-1-2
17,20	14,70	"	57,20	18,40	"
19,40	15,90	"	60,00	17,80	"
23,60	18,20	"	62,60	17,50	2-1-2+1-1-2 (F)
26,00	19,80	"	61,20	16,00	1-1-2
28,50	21,50	"	61,00	14,00	"
31,60	23,75	"	62,00	12,00	"
35,50	27,00	"	63,80	10,00	"
38,80	29,85	"	3,80	18,65	H_3BO_3+5-1-8β (H)
41,40	35,70	"	3,70	17,60	5-1-8β
46,00	37,10	5-1-8α (C')	3,60	16,00	"
29,50	22,00	5-1-8α+5-2-7 (C)	3,60	15,00	"
31,80	22,10	5-2-7	4,20	13,00	"
35,00	22,30	"	5,00	12,00	"
38,50	22,50	"	6,30	11,25	"
40,90	22,80	"	7,70	10,85	"
43,10	23,30	"	9,00	10,70	"
45,40	23,80	"	11,20	11,20	"

TABLEAU XXII

Isotherme 100°C du système B_2O_3 - Cs_2O - H_2O

Cs_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	Cs_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
0	16,05	H_3BO_3 (A)	49,10	25,40	5-2-7+2-1-5 (D)
2,00	17,40	"	51,00	38,00	2-1-5
2,80	17,90	"	49,60	32,20	"
4,60	19,30	H_3BO_3+5-1-8α (B)	49,00	29,00	"
4,50	17,20	5-1-8α	49,00	27,00	"
4,80	15,10	"	49,20	23,80	"
5,80	13,20	"	50,30	22,40	"
9,00	12,10	"	52,40	21,05	"
10,70	12,15	"	54,60	20,50	2-1-5+2-1-2 (E)
13,80	13,60	"	55,20	19,40	2-1-2
17,20	14,70	"	57,20	18,40	"
19,40	15,90	"	60,00	17,80	"
23,60	18,20	"	62,60	17,50	2-1-2+1-1-2 (F)
26,00	19,80	"	61,20	16,00	1-1-2
28,50	21,50	"	61,00	14,00	"
31,60	23,75	"	62,00	12,00	"
35,50	27,00	"	63,80	10,00	"
38,80	29,85	"	3,80	18,65	H_3BO_3+5-1-8β (H)
41,40	35,70	"	3,70	17,60	5-1-8β
46,00	37,10	5-1-8α (C')	3,60	16,00	"
29,50	22,00	5-1-8α+5-2-7 (C)	3,60	15,00	"
31,80	22,10	5-2-7	4,20	13,00	"
35,00	22,30	"	5,00	12,00	"
38,50	22,50	"	6,30	11,25	"
40,90	22,80	"	7,70	10,85	"
43,10	23,30	"	9,00	10,70	"
45,40	23,80	"	11,20	11,20	"

TABLEAU XXII (suite)

Isotherme 100°C du système B_2O_3 - Cs_2O - H_2O

Cs_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	Cs_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
14,90	13,15	5-1-8β	35,00	22,00	5-1-3
16,40	14,40	"	36,20	22,80	"
18,00	16,00	"	36,80	23,00	"
18,60	16,70	5-1-8β+5-1-4 (K)	39,70	24,65	"
20,80	16,50	5-1-4	40,90	25,45	"
21,40	16,50	"	42,60	26,70	"
22,30	16,60	"	44,30	27,85	"
23,50	16,90	"	46,80	29,95	"
25,60	18,00	"	49,70	32,30	5-1-3+2-1-5 (N)
27,80	19,10	"	37,80	25,20	5-1-4+5-2-5 (P)
29,20	19,75	"	38,00	24,10	5-2-5
30,60	20,50	"	38,10	23,05	"
32,70	21,70	"	38,40	22,60	5-2-7+5-2-5 (R)
35,30	23,25	"	38,60	21,90	5-2-5
36,00	24,10	"	39,00	21,40	"
38,00	25,35	"	39,70	20,90	"
39,20	26,20	"	41,50	20,80	"
40,40	27,10	"	43,40	21,50	5-2-5+2-1-4 (S)
43,20	29,80	"	44,40	23,45	2-1-4
46,40	32,80	"	44,20	23,10	"
49,50	36,10	5-1-4 (L)	43,70	22,35	"
26,40	20,20	5-1-8α+5-1-3 (M)	43,10	20,00	"
28,50	20,25	5-1-3	43,00	17,55	"
30,00	20,40	"	46,00	15,25	"
33,20	21,25	"	50,00	15,05	"

TABLEAU XXIII

Isotherme 100°C du système B_2O_3 - Ag_2O - H_2O

Ag_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides	Ag_2O g°/o	B_2O_3 g°/o	Phases solides
1,00	16,45	H_3BO_3 (A)	1,75	8,50	5-2-5
2,00	17,05	"	1,55	5,95	5-2-5+2-1-2 (C)
2,50	17,40	"	1,00	4,10	2-1-2
3,70	18,60	"	0,80	3,35	"
4,30	19,10	H_3BO_3+5-2-5 (B)	0,65	2,50	"
4,10	18,40	5-2-5	0,50	1,50	2-1-2+Ag_2O (D)
3,50	16,60	"	0,30	1,00	Ag_2O
2,50	10,50	"	0,15	0,50	" (E)

TABLEAU XXIV

Isotherme 130°C du système ternaire B_2O_3-Ag_2O-H_2O

0	20,00	H_3BO_3 (A)	4,30	15,90	5-2-5
1,00	19,75	"	3,55	14,05	"
2,00	19,80	"	2,90	12,20	"
2,70	20,05	"	2,50	9,95	"
4,05	20,80	"	2,30	8,50	"
5,00	21,60	"	2,10	6,95	5-2-5+2-1-1 (D)
5,50	22,00	H_3BO_3+5-1-3 (B)	1,85	6,35	2-1-1
5,35	21,15	5-1-3	1,40	5,20	"
5,30	20,50	"	1,20	4,60	"
5,30	20,10	"	0,95	3,75	"
5,30	19,75	"	0,80	3,00	"
5,35	19,30	"	0,80	2,60	2-1-1+2-1-2 (E)
5,40	19,00	"	0,65	2,00	2-1-2
5,50	18,60	5-1-3+5-2-5 (C)	0,60	1,70	"
4,80	17,10	5-2-5	0,60	1,20	2-1-1+Ag_2O (F)

TABLEAU XXV

Domaine du pentaborate d'Argent trihydraté

Isotherme 120°C

Ag_2O °/₀	B_2O_3 °/₀	Phases solides	Ag_2O °/₀	B_2O_3 °/₀	Phases solides
3,80	20,25	H_3BO_3	5,05	19,80	5-1-3
4,30	20,55	"	5,10	19,40	"
4,70	20,75	"	5,20	19,05	"
5,05	20,90	H_3BO_3+5-1-3	5,25	18,85	5-1-3+5-2-5
5,00	20,55	5-1-3	5,10	18,60	5-2-5
5,00	20,30	"	4,95	18,20	"

Isotherme 110°C

3,60	19,60	H_3BO_3	4,75	19,65	5-1-3
4,15	19,90	"	4,75	19,45	5-1-3+5-2-5
4,45	20,10	"	4,70	19,20	5-2-5
4,75	20,20	H_3BO_3 + 5-1-3	4,55	18,85	"
4,75	20,00	5-1-3	4,40	18,40	"
4,75	19,80	"	4,25	17,80	"

MISE AU POINT RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE
(DIAGRAMMES DE POUDRE)

TABLEAU 1

Diagramme de poudre du monoborate de lithium à $16H_2O$:

$B_2O_3.Li_2O.16H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,21	10	2,71	40	1,89	15	1,58	40
5,69	50	2,58	60	1,80	20	1,52	70
4,23	45	2,25	15	1,76	90	1,48	70
3,27	65	2,15	40	1,74	40	1,44	50
3,09	65	2,08	80	1,66	15	1,40	90
2,90	100	2,03	90	1,64	20		
2,84	70	1,93	40	1,62	30		

TABLEAU 2

Diagramme de poudre du monoborate de lithium à

$4H_2O$: $B_2O_3.Li_2O.4H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
4,92	10	2,90	70	2,29	30	1,84	10
4,59	5	2,84	60	2,24	3	1,81	5
4,26	10	2,71	20	2,22	3	1,74	4
4,05	65	2,57	25	2,20	5	1,72	3
3,88	20	2,49	20	2,13	5	1,65	4
3,62	50	2,46	10	2,02	20	1,60	10
3,49	100	2,44	5	1,96	4	1,54	5
3,32	20	2,37	5	1,94	5	1,53	5
3,13	10	2,34	25	1,90	3	1,48	5
3,01	15	2,32	30	1,88	6		

TABLEAU 3

Diagramme de poudre du monoborate de lithium à $1H_2O$:

$B_2O_3.Li_2O.H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
8,73	4	2,97	10	2,26	5	1,76	30
6,55	3	2,90	100	2,25	5	1,74	12
6,21	5	2,84	60	2,24	5	1,72	12
6,13	5	2,76	60	2,21	5	1,70	12
5,73	17	2,72	100	2,19	5	1,69	12
5,56	8	2,69	5	2,18	5	1,68	12
4,46	5	2,62	4	2,15	10	1,66	10
4,19	30	2,58	32	2,11	10	1,64	40
3,98	35	2,55	5	2,09	10	1,60	40
3,76	35	2,49	3	2,08	30	1,58	4
3,59	10	2,46	4	2,03	40	1,57	4
3,49	100	2,44	5	1,97	15	1,56	16
3,30	100	2,39	25	1,93	14	1,55	14
3,21	40	2,36	30	1,89	15	1,52	15
3,13	6	2,337	5	1,88	15	1,49	35
3,09	60	2,331	4	1,84	15	1,48	55
3,05	5	2,29	5	1,80	30		

TABLEAU 4

Diagramme de poudre du monoborate dibasique de lithium à $1H_2O$: $B_2O_3.2Li_2O.1H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
4,59	100	2,28	60	1,71	100	1,29	60
3,21	100	1,49	100	1,62	60		
2,65	100	1,74	60	1,52	100		

TABLEAU 5

Diagramme de poudre du diborate de lithium à $3H_2O$: $2B_2O_3.Li_2O.3H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,94	100	3,09	10	2,39	10	1,63	9
6,46	40	3,05	12	2,28	10	1,58	10
5,31	5	2,99	12	2,25	80	1,55	9
4,23	10	2,90	10	2,20	20	1,49	10
3,88	55	2,87	10	2,15	60	1,45	8
3,54	40	2,65	45	2,03	10	1,41	10
3,44	40	2,57	35	1,86	12		
3,17	100	2,48	10	1,76	10		
3,15	10	2,45	15	1,71	10		

TABLEAU 6

Diagramme de poudre du diborate de lithium à $2H_2O$:

$2B_2O_3.Li_2O.2H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
8,73	5	3,49	70	2,17	100	1,76	10
6,84	6	3,23	10	2,14	10	1,75	10
6,21	5	3,13	4	2,11	10	1,73	10
5,62	10	3,11	70	2,07	12	1,72	10
5,43	12	3,03	10	2,01	14	1,68	20
4,64	70	2,84	80	1,99	12	1,65	10
4,55	10	2,59	30	1,97	20	1,64	10
4,05	70	2,49	40	1,90	30	1,61	35
3,98	5	2,25	10	1,88	15	1,53	10
3,65	60	2,22	10	1,82	10		

TABLEAU 7

Diagramme de poudre du diborate de lithium à $1H_2O$:

$2B_2O_3.Li_2O.1H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
4,38	100	2,85	80	1,74	80	1,58	5
3,62	50	2,19	55	1,65	20	1,52	5

TABLEAU 6

Diagramme de poudre du diborate de lithium à $2H_2O$:

$2B_2O_3.Li_2O.2H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
8,73	5	3,49	70	2,17	100	1,76	10
6,84	6	3,23	10	2,14	10	1,75	10
6,21	5	3,13	4	2,11	10	1,73	10
5,62	10	3,11	70	2,07	12	1,72	10
5,43	12	3,03	10	2,01	14	1,68	20
4,64	70	2,84	80	1,99	12	1,65	10
4,55	10	2,59	30	1,97	20	1,64	10
4,05	70	2,49	40	1,90	30	1,61	35
3,98	5	2,25	10	1,88	15	1,53	10
3,65	60	2,22	10	1,82	10		

TABLEAU 7

Diagramme de poudre du diborate de lithium à $1H_2O$:

$2B_2O_3.Li_2O.1H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
4,38	100	2,85	80	1,74	80	1,58	5
3,62	50	2,19	55	1,65	20	1,52	5

TABLEAU 8

Diagramme de poudre du pentaborate de lithium à $2H_2O$:

$5B_2O_3.Li_2O.2H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,72	30	3,45	4	2,66	70	1,95	25
6,14	30	3,38	100	2,59	65	1,91	34
5,95	35	3,27	6	2,44	25	1,81	43
5,44	5	3,18	40	2,37	70	1,74	20
4,72	80	3,15	30	2,28	30	1,70	10
4,50	100	3,10	100	2,20	25	1,62	75
4,45	40	2,93	70	2,17	20	1,57	10
4,33	40	2,88	10	2,11	80	1,54	5
4,25	50	2,85	10	2,08	40	1,43	10
4,05	80	2,80	80	2,03	40	1,40	8
3,77	8	2,75	80	2,00	50		

TABLEAU 9

Diagramme de poudre du diborate de sodium dihydraté :

$2B_2O_3.Na_2O.2H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,07	60	3,24	10	2,55	45	2,08	25
5,64	60	3,15	5	2,50	40	2,03	38
5,50	10	3,12	5	2,44	20	1,98	58
5,30	50	3,02	35	2,39	18	1,91	10
4,37	45	2,99	12	2,34	17	1,88	12
4,21	38	2,88	50	2,29	20	1,82	8
4,07	10	2,86	15	2,25	28	1,80	16
3,97	35	2,80	60	2,20	30	1,72	18
3,72	15	2,78	20	2,17	70	1,70	8
3,41	100	2,58	50	2,11	50		

TABLEAU 10

Diagramme de poudre du pentaborate de potassium à $4H_2O$:

$5B_2O_3.K_2O.4H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
9,43	48	3,95	13	3,15	20	2,62	15
5,62	12	3,76	26	3,12	17	2,25	16
4,73	25	3,51	17	2,94	51	2,16	18
4,55	17	3,39	15	2,90	100	2,15	17
4,26	12	3,37	21	2,84	64	2,03	16
3,98	13	3,30	23	2,69	13	2,02	26

TABLEAU 11

Diagramme de poudre du pentaborate de potassium à $2H_2O$:

$5B_2O_3.K_2O.2H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
8,90	6	4,59	17	3,34	27	2,84	60
7,86	9	4,55	17	3,30	25	2,76	100
7,26	11	3,95	13	3,09	4	2,23	12
5,90	11	3,82	13	3,08	2	2,16	7
5,03	16	3,51	22	2,94	93	2,08	10
4,92	12	3,44	15	2,89	38	1,99	13

TABLEAU 12

Diagramme de poudre du pentaborate de potassium à $1H_2O$:

$5B_2O_3.K_2O.1H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
8,73	58	3,82	12	2,99	12	2,55	13
5,62	12	3,70	51	2,98	10	2,37	12
5,19	21	3,51	100	2,82	100	2,29	12
4,42	18	3,23	10	2,79	35	2,16	18
4,34	49	3,21	15	2,74	68	2,13	19
4,12	36	3,07	8	2,68	45	2,03	24

TABLEAU 13

Diagramme de poudre du diborate de potassium à $5H_2O$:

$2B_2O_3.K_2O.5H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d(Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,69	41	4,17	29	3,12	55	2,52	20
5,78	13	3,75	28	2,86	100	2,32	15
5,37	12	3,53	20	2,83	27	2,07	8
4,37	50	3,38	24	2,81	15		

TABLEAU 14

Diagramme de poudre du diborate de potassium à $3H_2O$:

$2B_2O_3.K_2O.3H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,22	74	3,72	48	3,24	36	2,83	39
5,64	48	3,38	100	3,20	64	2,67	73
4,53	72	3,30	60	3,10	40	2,59	48
4,29	32	3,27	31	3,00	65		

TABLEAU 15

Diagramme de poudre du diborate de potassium à $1H_2O$:

$2B_2O_3.K_2O.1H_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,69	72	4,14	64	3,24	45	2,88	100
5,37	30	3,75	26	3,18	66	2,81	68
5,13	33	3,64	46	3,10	60	2,29	35
4,37	75	3,55	29	3,02	60		

TABLEAU 16

Diagramme de poudre du pentaborate de rubidium à $4H_2O$:

$5B_2O_3.Rb_2O.4H_2O$

d (Å)	I/I_o	d (Å)	I/I_o	d (Å)	I/I_o	d (Å)	I/I_o
9,24	12	3,41	12	2,71	12	2,16	6
7,86	14	3,39	10	2,69	4	2,09	30
7,26	4	3,30	80	2,65	10	2,07	10
5,69	10	3,25	11	2,62	8	2,03	10
5,49	4	3,19	9	2,58	6	1,99	60
5,25	15	3,13	8	2,54	15	1,97	65
4,50	30	3,05	4	2,50	10	1,94	60
4,38	70	3,01	15	2,46	10	1,93	65
3,82	10	2,96	90	2,43	80	1,89	10
3,73	30	2,89	100	2,39	30	1,87	10
3,65	80	2,87	100	2,24	40		
3,59	8	2,84	100	2,20	6		
3,49	8	2,77	10	2,18	4		

TABLEAU 17

Diagramme de poudre du pentaborate dibasique de rubidium

à $5H_2O$: $5B_2O_3.2Rb_2O.5H_2O$

d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io
8,90	10	3,95	7	3,01	70	2,44	4
8,57	4	3,91	6	2,96	15	2,36	35
6,34	9	3,79	70	2,89	12	2,32	30
6,55	12	3,76	80	2,82	9	2,27	60
5,90	15	3,65	3	2,80	8	2,22	65
5,69	4	3,59	15	2,76	4	2,18	40
5,49	8	3,51	100	2,74	6	2,15	30
5,37	9	3,41	80	2,69	35	2,01	60
5,19	6	3,32	5	2,62	8	2,00	60
4,68	15	3,27	90	2,59	6	1,96	25
4,26	12	3,19	10	2,57	7	1,93	38
4,15	5	3,07	5	2,53	7	1,79	45
4,08	3	3,05	7	2,46	6	1,69	68

TABLEAU 18

Diagramme de poudre du pentaborate de césium à $4H_2O$:

$5B_2O_3.Cs_2O.4H_2O$

d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io
9,07	10	3,82	10	3,03	20	2,37	20
7,86	12	3,73	8	2,97	14	2,34	18
6,05	35	3,65	35	2,92	100	2,14	25
5,83	45	3,54	38	2,90	100	2,10	10
5,56	10	3,44	42	2,80	15	2,01	14
5,31	8	3,37	50	2,77	14	1,98	8
4,50	40	3,27	40	2,71	9	1,94	18
3,98	45	3,11	10	2,65	11		
3,91	10	3,05	15	2,61	15		

TABLEAU 19

Diagramme de poudre du pentaborate dibasique de césium à $5H_2O$: $5B_2O_3.2Cs_2O.5H_2O$

d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io	d (Å)	I/Io
6,05	30	4,19	8	3,30	55	2,72	10
5,69	15	3,95	12	3,23	14	2,65	10
5,62	10	3,82	55	3,09	12	2,48	25
4,97	45	3,62	29	3,01	10	2,46	35
4,64	8	3,57	24	2,94	15	2,39	30
4,50	6	3,46	25	2,85	20	2,32	35
4,46	7	3,39	20	2,80	100	2,19	20

TABLEAU 20

Diagramme du pentaborate d'Argent à $3H_2O$:

$5B_2O_3.Ag_2O.3H_2O$

d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$
9,07	10	3,59	60	2,59	40	1,95	23
6,84	60	3,51	70	2,57	12	1,93	24
6,74	55	3,27	8	2,46	8	1,90	25
6,05	20	3,25	5	2,45	6	1,89	15
5,83	25	3,19	6	2,44	16	1,88	18
5,56	30	3,17	4	2,36	30	1,85	9
5,25	28	3,13	14	2,35	16	1,82	8
4,77	8	3,01	5	2,32	20	1,79	6
4,75	5	2,96	100	2,30	31	1,76	7
4,55	30	2,92	80	2,23	28	1,73	9
4,50	28	2,90	60	2,21	24	1,63	12
4,30	15	2,80	10	2,09	18	1,61	10
4,15	40	2,76	40	2,08	16	1,59	20
4,12	38	2,72	8	2,04	19	1,58	23
3,91	4	2,65	12	2,03	25	1,56	25
3,88	4	2,62	10	1,99	23		
3,79	38	2,61	9	1,98	21		

TABLEAU 23

Diagramme de poudre du monoborate d'argent anhydre :

$B_2O_3 . Ag_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
6,46	8	3,27	10	2,16	8	1,65	5
6,05	4	3,01	8	2,11	9	1,64	5
5,76	10	2,99	9	2,10	11	1,60	6
5,06	35	2,89	70	2,04	30	1,57	10
4,92	8	2,75	85	1,99	10	1,51	12
4,46	3	2,71	10	1,93	10	1,48	8
4,34	8	2,64	85	1,89	8	1,46	15
4,01	12	2,58	100	1,84	15	1,44	60
3,88	8	2,47	85	1,77	10		
3,79	15	2,35	100	1,72	8		
3,30	8	2,21	15	1,69	6		

TABLEAU 24

Diagramme de poudre du monoborate tribasique d'argent anhydre : $B_2O_3 . 3Ag_2O$

d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$	d (Å)	$I/_{Io}$
7,04	3	3,51	20	2,71	35	2,16	15
6,21	5	3,34	15	2,59	30	2,10	60
5,56	15	3,13	11	2,57	28	1,99	18
5,31	8	3,11	12	2,54	80	1,88	70
4,87	35	3,03	14	2,49	35	1,76	40
4,42	15	2,92	15	2,44	90	1,65	35
4,34	13	2,85	50	2,38	60	1,55	42
3,91	12	2,80	100	2,32	20		
3,57	15	2,72	40	2,20	28		

TABLEAU 22

Diagramme de poudre du monoborate d'argent à $1H_2O$:

$B_2O_3.Ag_2O.1H_2O$

d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$
8,13	8	3,34	58	2,59	10	2,10	8
6,21	10	3,15	60	2,49	80	2,08	40
5,62	60	3,11	50	2,44	40	2,05	10
5,37	40	3,07	10	2,38	20	2,01	8
4,34	13	3,05	65	2,36	15	1,96	20
4,15	8	2,90	80	2,30	4	1,91	40
3,91	5	2,85	85	2,22	8	1,81	10
3,73	5	2,80	85	2,21	5	1,53	60
3,70	8	2,74	100	2,16	40	1,50	60
3,59	41	2,72	8	2,15	40	1,46	60
3,49	50	2,65	7	2,12	4	1,44	60

TABLEAU 22

Diagramme de poudre du monoborate d'argent à $1H_2O$:

$B_2O_3.Ag_2O.1H_2O$

d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$	d (A)	$I/_{Io}$
8,13	8	3,34	58	2,59	10	2,10	8
6,21	10	3,15	60	2,49	80	2,08	40
5,62	60	3,11	50	2,44	40	2,05	10
5,37	40	3,07	10	2,38	20	2,01	8
4,34	13	3,05	65	2,36	15	1,96	30
4,15	8	2,90	80	2,30	4	1,91	40
3,91	5	2,85	85	2,22	8	1,81	10
3,73	5	2,80	85	2,21	5	1,53	60
3,70	8	2,74	100	2,16	40	1,50	60
3,59	41	2,72	8	2,15	40	1,46	60
3,49	50	2,65	7	2,12	4	1,44	60

TABLEAU 21

Diagramme de poudre du pentaborate d'argent anhydre :

$5B_2O_3.Ag_2C$

d (Å)	I/I_o	d (Å)	I/I_o	d (Å)	I/I_o	d (Å)	I/I_o
6,55	18	3,67	7	2,54	65	2,07	12
6,29	4	3,65	8	2,48	5	2,03	40
6,13	5	3,49	60	2,45	5	1,99	12
5,90	7	3,41	65	2,34	10	1,91	15
5,83	8	3,25	10	2,29	8	1,89	5
5,31	80	3,17	100	2,25	11	1,85	5
5,08	85	3,01	100	2,23	12	1,83	8
4,50	30	2,92	12	2,21	8	1,79	11
4,34	8	2,89	20	2,18	5	1,78	9
4,30	8	2,76	8	2,16	4	1,67	6
3,88	35	2,67	10	2,13	6	1,50	5
3,73	30	2,59	60	2,11	8	1,47	12

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . ES SCIENCES . . . . . .

THESE DE : . . . PHYSIQUES . . . . . .

NOM : . . . . Monsieur BENHASSAINE . . . . . .

Prénoms : . . . Ali . . . . . .

né le 7 Juin . . . . 19 43 à . . . . . Cassaigne . . . . . Dépt : . Algérie

1ère THESE : . . " . . Nouveaux équilibres entre l'eau et les borates des métaux monovalents. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . . . . .

. . . . . .

. . . . . .

PRECIDENT.M.ROLLET . . . . . .

EXAMINATEURS.MCHRETIEN

M.lleJOSIEN

M.GUERIN

M.TOLEDANO

Vu et Approuvé

PARIS, le . 5 Mars 1973 . .

Le Président

de l'Université de PARIS VI